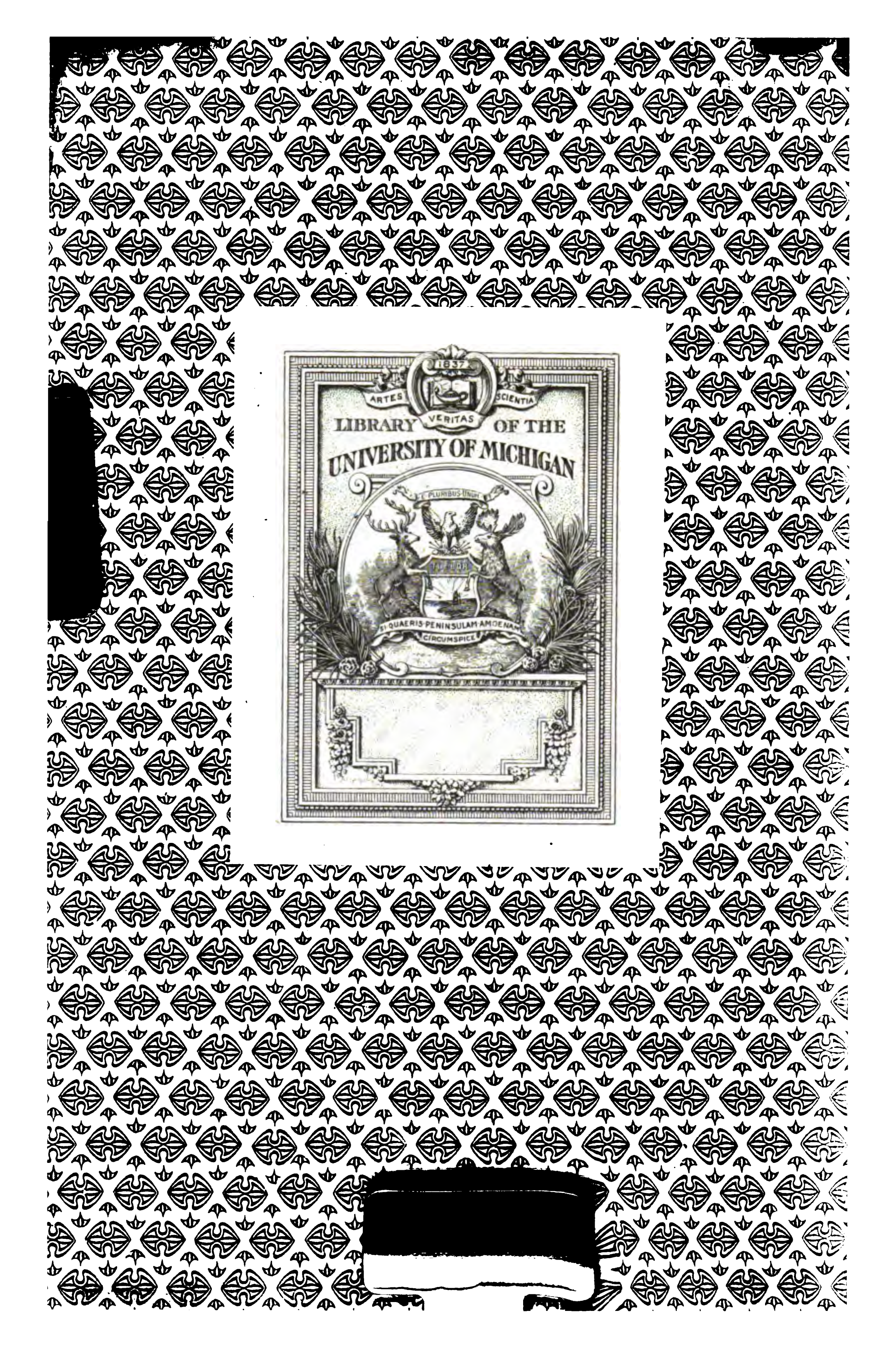
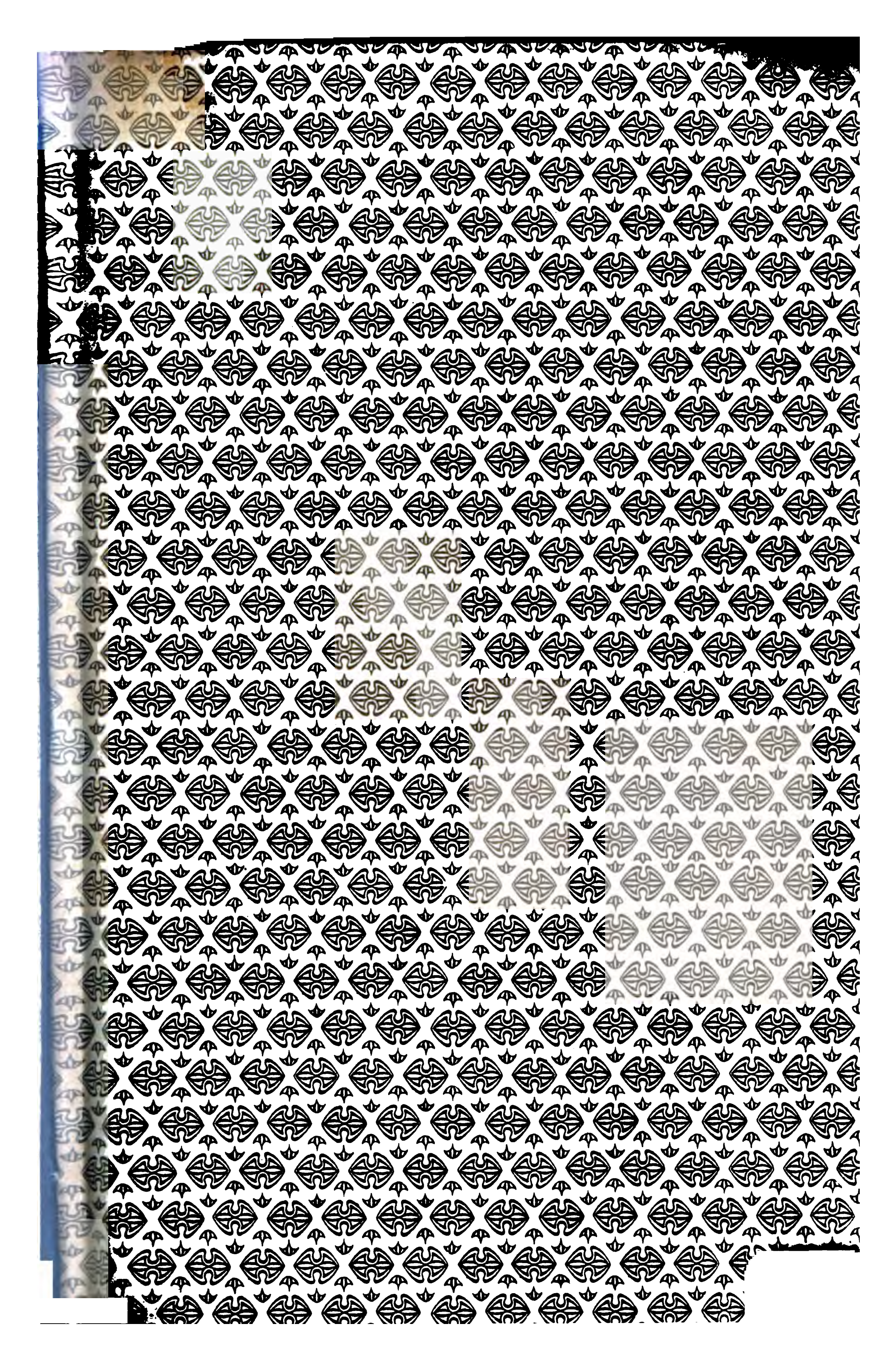



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



GRUNDZÜGE

der

SIDEROLOGIE.

Für Hüttenleute, Maschinenbauer u. s. w.
sowie zur Benutzung beim Unterrichte bearbeitet.

Von

Hanns Freiherr v. Jüptner,

Docent an der k. k. Bergakademie in Leoben,
Chef-Chemiker der österr. alpinen Montan-Gesellschaft in Donawitz.

Erster Teil:

Die Konstitution der Eisenlegierungen und Schlacken.

Mit XI Tafeln und 10 Abbildungen im Text.

Leipzig.

Verlag von Arthur Felix.

1900.

Seiner lieben Frau

Victoire

in dankbarer Erinnerung an treue Mithülfe

und gemeinsames Wirken

gewidmet.

Vorwort.

Die erste Veranlassung zur Entstehung der vorliegenden „Grundzüge" gaben die Vorlesungen, welche der Verfasser seit 1898/99 an der k. k. Bergakademie in Leoben über „Härtungstheorien" hält. Es drängte sich demselben hierbei die Überzeugung auf, dass eine einheitliche Darstellung des gegenwärtigen Standes unseres Wissen vom Eisen nicht nur den Studierenden, sondern auch den in der Praxis stehenden Hütteningenieuren um so mehr erwünscht sein werde, als eine solche bisher mangelt, die einschlägige Fachlitteratur in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut und daher schwer zugänglich, ein Studium der Originalarbeiten aber auch dadurch sehr erschwert ist, dass sich dieselben teils auf die neuesten Errungenschaften der verschiedensten Wissenszweige stützen, teils zu sehr verschiedenen Zeiten von verschiedenen Autoren geschrieben, nur mit Mühe zu einem einheitlichen Bilde vereint werden können.

Ausserdem soll vorliegendes Werkchen aber auch dem Forscher auf unserem Gebiete eine knappe Zusammenstellung der bisherigen Forschungen geben und dem Verbraucher von Eisen und Stahl den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften, der Konstitution und der Bearbeitung des Materiales ersichtlich machen.

Diese verschiedenen Zwecke, welchen das Buch dienen soll, bedingen eine ausführlichere Behandlung, als sie für jeden einzelnen dieser Zwecke notwendig wäre. Während z. B. bei Vorlesungen, welche über diesen Gegenstand für Maschinenbauer dringend zu halten notwendig wären, die chemische Konstitution des Materiales viel kürzer behandelt werden könnte, muss gerade dieser Teil für den Hüttenmann eine ausführliche Bearbeitung erfahren.

Für alle in der Praxis stehenden Leser erschien eine Besprechung der modernen Lösungstheorie, auf welcher ja unsere heutigen Anschauungen aufgebaut sind, unerlässlich.

Das ganze Werkchen gliedert sich in drei Teile, deren erster, nach Besprechung der Lösungstheorie, die mikroskopische und chemische Konstitution der Eisenmaterialien und Schlacken behandelt.

Im zweiten Teile wird der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Bearbeitung, mikroskopischem Gefüge und den übrigen Eigenschaften von Eisen und Stahl besprochen werden, während der dritte Teil die Wechselwirkungen zwischen Metall, Schlacken und anderen Agentien behandeln soll.

Nachdem so kurz der dem Buche zu Grunde liegende Plan angedeutet ist, mögen noch einige Worte über den Titel desselben gesagt werden. Ebenso wie jedes Kind, muss auch jedes Buch einen Namen haben. Titel, wie „Theoretische Eisenhüttenkunde", „Chemie des Eisens" u. s. w. würden den Inhalt nicht genügend bezeichnen. Auch „Siderographie" (dem Osmond'schen „Metallographie" nachgebildet) ist noch nicht präcise genug, da dieses Wort hauptsächlich eine Beschreibung der Eisenlegierungen bezeichnet. Vielleicht drückt das, was dieses Buch enthalten soll, d. i. die „Wissenschaft vom Eisen" am besten das gewählte Wort „Siderologie" aus.

Mögen die vorliegenden „Grundzüge der Siderologie" recht vielen von Nutzen sein, mögen sie dazu beitragen, die Wissenschaft vom Eisen in weitere Kreise zu tragen, dass sie sich Freunde und Mitarbeiter erwerbe nicht nur im Kreise der Gelehrten, sondern auch in dem der Erzeuger und Verbraucher des Eisens!

Donawitz, im August 1900.

Der Verfasser.

Inhalt des ersten Teiles.

Einleitung.

Das was wir heute als „Siderologie“ bezeichnen, das ist die Lehre vom Eisen und seinen Legierungen, ist eine neue, erst im Entstehen begriffene Wissenschaft.

Zwar finden sich die Anfänge derselben schon lange in der Litteratur — auch in Lehrbüchern der Eisenhüttenkunde —; aber erst in den letzten Jahren hat man, und zwar mit grossem Eifer, an dem Aufbau dieser Wissenschaft gearbeitet. Zahlreiche hervorragende Gelehrte sind heute in dieser Richtung thätig, um in das dunkle Gebiet dieser Wissenschaft Schächte und Stollen zu treiben, und es lässt sich heute schon voraussehen, dass es in nicht zu langer Zeit gänzlich aufgeschlossen sein wird.

Wie bei anderen Wissenschaften in der Zeit ihrer Entstehung, geht es natürlich auch hier: Mancher Schurfstollen muss wieder verlassen werden, weil er nur auf taubes Gestein trifft, ja manchmal sogar zusammenstürzt, wenn er nicht genügend ausgezimmert wurde. Und so wie in den alten Bergbauten die Arbeit wenig ergiebig war, weil man bloss mit Schlägel und Eisen arbeitete und diese mühselige Arbeit nur durch Feuersetzen unterstützen konnte, während man heute durch Anwendung von Bohrmaschinen und Sprengungen weit lohnendere Erfolge erzielt, so ist es auch bei der Siderologie. Seit man in dieser Wissenschaft so mächtige Hilfswerkzeuge, wie Mikroskopie und physikalische Chemie zur Anwendung brachte, schreitet der Abbau rüstig fort.

Gerade die Mikroskopie der Metalle bot den ersten Anstoss zur Entstehung unserer Wissenschaft. Man fand, dass die Metalllegierungen im allgemeinen durchaus nicht homogen sind, sondern gewöhnlich aus verschiedenen Formelementen bestehen, und man war bemüht, die chemische Zusammensetzung dieser letzteren zu ermitteln. So entstand die Metallographie (Osmond), und

jener Teil dieser Wissenschaft, welcher sich mit den Legierungen des Eisens beschäftigt, erhielt dann folgerichtig den Namen Siderographie (Jüptner).

Nun sind die Namen Metallographie und Siderographie ganz analog gebildet wie Petrographie oder Gesteinslehre und bezeichnen nur jene Wissenschaften, welche sich mit der Erforschung und Beschreibung der morphologischen und (näheren) chemischen Zusammensetzung der Metalle, beziehungsweise des Eisens oder der Gesteine beschäftigen. Sie fassen die in ihr Gebiet fallenden Körper nur in dem Zustande auf, in welchem sie zur Untersuchung vorliegen, und bekümmern sich nicht um die Bedingungen, unter welchen dieselben entstanden sind, oder um die Zustandsänderungen, welche dieselben unter gewissen Umständen erleiden.

Zieht man auch diese Verhältnisse in Betracht, so gelangt man zu einer neuen Wissenschaft, welche zu der eben erwähnten ungefähr in demselben Verhältnisse steht wie die Geologie zur Petrographie, und diese Wissenschaft vom Eisen und seinen Legierungen nennt man folgerichtig Siderologie (Jüptner).

Siderologie ist somit jene Wissenschaft, welche nicht nur die nähere morphologische und chemische Zusammensetzung der Eisenlegierungen ermittelt (**Siderographie**), sondern auch erforscht, in welcher Weise diese Zusammensetzung durch äussere Einflüsse (mechanische und thermische Bearbeitung u. s. w.) sich ändert, und welcher Zusammenhang zwischen dieser Zusammensetzung und den physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen besteht.

Doch damit ist der Umfang der Siderologie noch immer nicht scharf genug begrenzt. Diese Wissenschaft beschäftigt sich nämlich nicht allein mit den Veränderungen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften, welche die Eisenlegierungen für sich allein bei der mechanischen Bearbeitung, beim raschen oder langsamen Erhitzen oder Abkühlen u. s. w. erleiden, sondern betrachtet auch jene Veränderungen, welche in dem Metalle dadurch platzgreifen, dass dieses mit anderen Körpern in Wechselwirkung tritt, welche also auf oxydierende, kohlende und ähnliche chemische Vorgänge oder auf Lösungserscheinungen zurückzuführen sind.

Wir haben früher die Ähnlichkeit hervorgehoben, welche dem wissenschaftlichen Inhalte nach zwischen Petrographie und Siderographie einerseits und Geologie und Siderologie andererseits besteht. Aber auch bezüglich der Mittel, welcher sich beide Wissenschaftspaare bedienen, besteht eine hervorragende Analogie. Die beiden ersteren, als beschreibende Wissenschaften, besitzen hauptsächlich zwei Grundlagen: Morphologie und Chemie, und bedienen sich daher auch in hervorragendem Maasse zweier Hilfsmittel: des Mikroskopes und der chemischen Analyse.

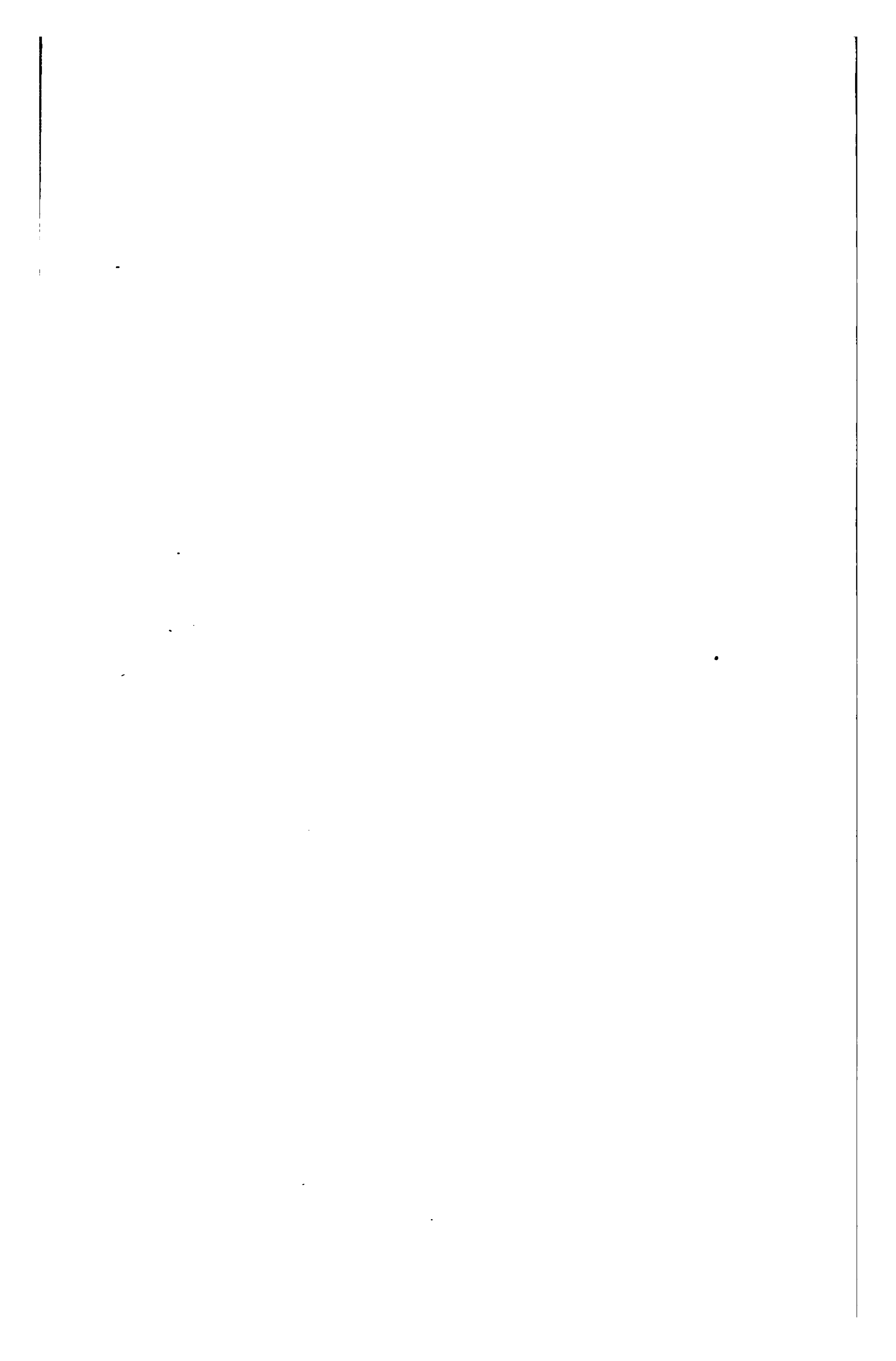
Hingegen stützen sich die beiden letzteren Wissenschaften nicht allein auf die ersteren, sondern ziehen eine ganze Reihe von anderen Hilfswissenschaften heran.

Dieser Umstand bedingt aber, dass in den ersten Kapiteln des vorliegenden Werkchens die wichtigsten einschlägigen Lehren dieser Hilfswissenschaften in möglichster Kürze behandelt werden. Wir werden demnach zunächst die Eigenschaften der Lösungen und das Notwendigste aus der Lösungstheorie besprechen. Hieran wird sich die morphologische und chemische Zusammensetzung der Eisenlegierungen und Schlacken, sowie die Besprechung ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften reihen, und erst dann werden wir die Siderologie im engeren Sinne des Wortes behandeln.



Erster Teil.

Die Konstitution der Eisenlegierungen und Schlacken.



Erstes Buch.
Lösungstheorie.

Erstes Kapitel.
Lösungen.

Gehen wir zunächst von der Betrachtung der wässerigen Lösungen — z. B. von einer Lösung von Kochsalz in Wasser — aus, so finden wir, dass der gewöhnliche Sprachgebrauch zwischen Lösungsmittel (in unserem Falle Wasser) und gelöstem Körper (hier Kochsalz) unterscheidet.

Ferner macht man einen Unterschied zwischen verdünnten und konzentrierten Lösungen, und dieser Unterschied scheint gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass sich diese beiden Arten von Lösungen ganz verschieden verhalten, wenn man sie von einer höheren Temperatur aus erkalten lässt.

Aus einer verdünnten Kochsalzlösung scheidet sich, wenn im Verlaufe der Abkühlung eine gewisse, von der Konzentration der Lösung abhängige Temperatur erreicht ist, das Lösungsmittel in fester Form (Eis) aus, während eine konzentriertere Mutterlauge noch flüssig bleibt. Bei weiter fortschreitender Abkühlung wird aber endlich eine Temperatur erreicht, bei welcher der ganze Mutterlaugenrest auf einmal erstarrt.

Bei konzentrierten Kochsalzlösungen hingegen scheidet sich bei einer gleichfalls bestimmten und von der Konzentration der Lösung abhängigen Temperatur der gelöste Körper (das Kochsalz) in fester Form aus, während die nun verdünntere Mutterlauge noch flüssig bleibt und erst bei weiterer Abkühlung plötzlich durch die ganze Masse erstarrt.

Stellt man sich diese Temperaturen der Abscheidung von Eis oder Salz, sowie die Erstarrungstemperatur des Mutterlaugenrestes

graphisch dar, so erhält man die in Fig. 1, Tafel I verzeichnete Kurven. In dieser Figur entspricht die Kurve *AB* der Au scheidung von Eis, die Kurve *BC* der Ausscheidung von feste Salz, die Linie *DBE* aber der Erstarrung des Mutterlaugenreste

Um die Sache noch deutlicher zu machen, wollen wir an d Hand der Fig. 1 das Verhalten einiger Kochsalzlösungen ve schiedener Konzentration bei der Abkühlung verfolgen.

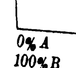
Bei einer 10 proz. Kochsalzlösung erfolgt die Abscheidun von reinem, salzfreien Eis bei —8 °C.; der noch flüssig bleibend Mutterlaugenrest enthält 23,5 % Chlornatrium und erstarrt i seiner ganzen Masse bei —22 °C.

Aus einer Lösung mit 25 % Chlornatrium scheidet sich da feste Salz bei —12 ° C. ab, während die noch flüssige Mutterlauge die gleichfalls 23,5 % *Na Cl* enthält, ebenso wie früher bei —22 ° C erstarrt.

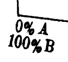
Eine Lösung von 23,5 % Chlornatrium endlich erstarrt — ohne vorher Eis oder Salz abzuscheiden — plötzlich und in de ganzen Masse, und zwar ebenfalls bei —22 ° C.

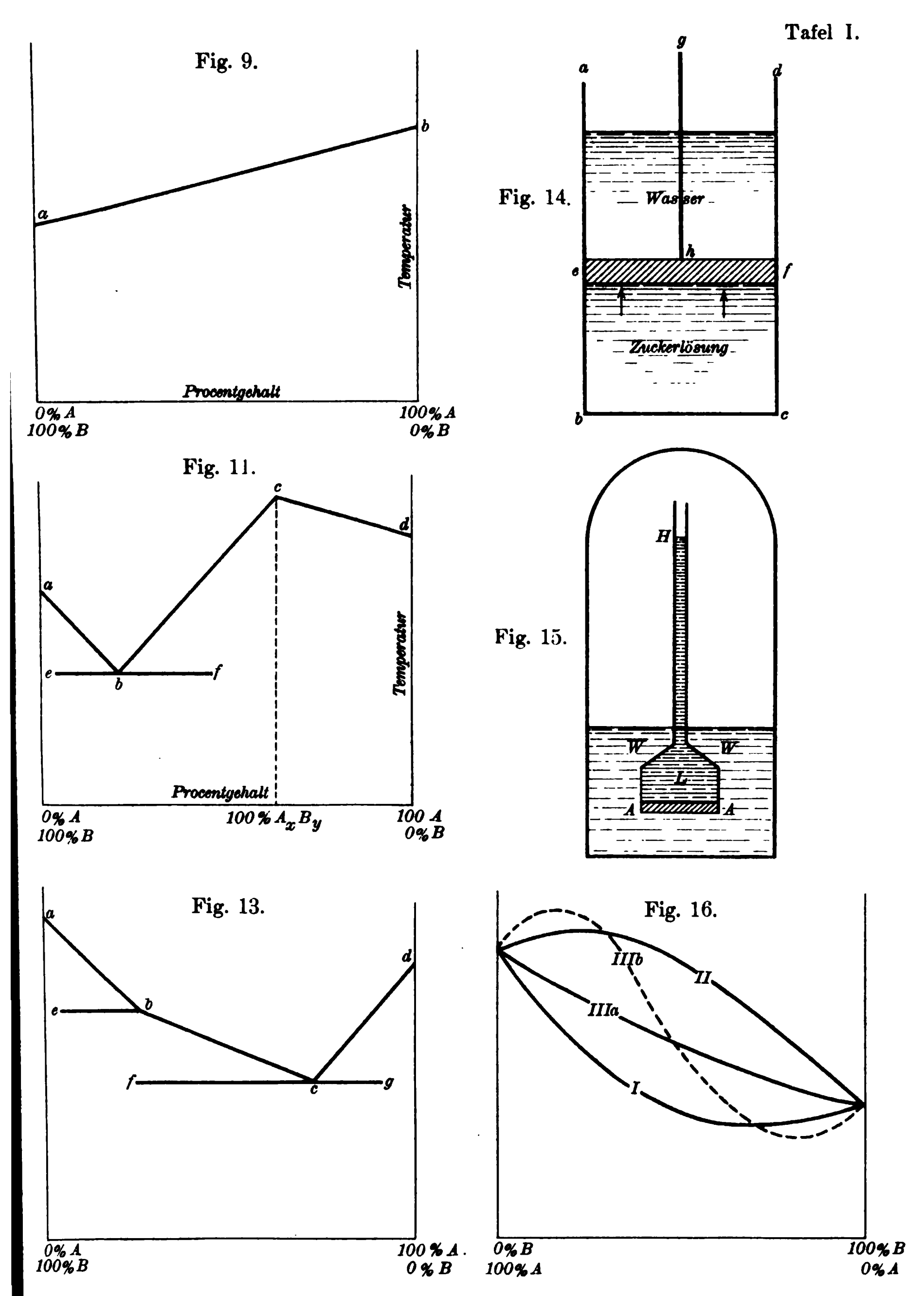
Eine nähere Betrachtung dieser Verhältnisse führt aber noch zu weiteren Beobachtungen.

Der Schmelzpunkt des reinen Eises beziehungsweise der Erstarrungspunkt des reinen Wassers liegt bei 0 ° C. Enthält das Wasser Kochsalz gelöst, so findet die Abscheidung von Eis, also die Erstarrung des überschüssigen Wassers, bei einer Temperatur statt, die um so tiefer unter 0 ° liegt, je mehr Salz zugegen ist. Wir können also die Kurve *AB* der Fig. 1 auch auffassen als die Schmelzpunktskurve von Wasser bei Gegenwart von Kochsalz, und kommen so zu dem Schlusse, dass der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels durch die Gegenwart eines gelösten Körpers erniedrigt wird. Es ist dies ein Satz, der — mit Ausnahme einer besonderen Klasse von Lösungen, auf welche wir später zu sprechen kommen werden — allgemein gilt.



Andererseits finden wir, dass die Temperatur, bei welcher die Abscheidung festen Salzes aus konzentrierten Lösungen stattfindet, mit dem Salzgehalte steigt. Sie nähert sich eben — was in der Fig. 1 allerdings nicht ersichtlich ist — immer mehr dem Schmelzpunkte des Salzes, und erreicht diesen, wenn die Lösung 0 % Wasser und 100 % *Na Cl* enthält.





Techn.-art. Anst. von Alfred Müller in Leipzig.

Man sieht, konzentrierte und verdünnte Lösungen verhalten sich ganz ähnlich: Während der Abkühlung wird der im Überschusse vorhandene Lösungsbestandteil in fester Form abgeschieden, und die Abscheidungstemperatur liegt (in den meisten Fällen) um so tiefer unter dem Schmelzpunkte des betreffenden Bestandteiles, je mehr vom zweiten Bestandteile zugegen ist. Führt dieses Verhalten nicht ganz von selbst zu der Annahme, dass die verdünnten Lösungen nur eine Umkehrung des Falles der konzentrierten Lösungen darstellen, und dass beispielsweise eine verdünnte wässerige Kochsalzlösung als konzentrierte Lösung von Wasser in Kochsalz aufzufassen ist?

Gewiss erscheint diese Annahme im ersten Momente recht sonderbar; aber wir werden bald sehen, dass sie richtig ist. Aus derselben folgt aber weiter, dass wir den Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper aufgeben müssen, und nur von einer gegenseitigen Lösung zweier oder mehrerer Körper sprechen können.

Betrachten wir noch einmal die Vorgänge bei der Abkühlung einer wässerigen Kochsalzlösung, so ist es auffallend, dass der bis zuletzt flüssig bleibende Mutterlaugenrest ganz unabhängig von der prozentischen Zusammensetzung der Lösung in allen Fällen die nämliche Zusammensetzung besitzt und bei derselben Temperatur erstarrt.

Da man nun früher die konstante Zusammensetzung und den konstanten Schmelzpunkt für charakteristische Kennzeichen chemischer Verbindungen hielt, fasste man auch diese Mutterlaugenreste als solche auf und bezeichnete sie — weil es sich ja in den meisten Fällen um wässerige Lösungen handelte, und weil diese Verbindungen in der Kälte zu entstehen schienen — als Kryohydrate (Gouthrie).

Aber in den seltensten Fällen zeigten diese Kryohydrate eine Zusammensetzung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, weshalb auch sehr bald Zweifel darüber aufstiegen, ob dieselben wirklich chemische Verbindungen seien, und thatsächlich gelang es, den strengen Nachweis zu liefern, dass die Kryohydrate nur ein mechanisches Gemenge, eine (meist blätterige) Nebeneinanderlagerung der Lösungskomponenten seien. Demzufolge wurde auch der Name geändert, und Gouthrie (1884) bezeichnete dieselben als „eutektisch“. Zweckmässig unterscheidet man hierbei

zwischen eutektischen Lösungen, bei welchen die beiden Bestandteile im Zustande der Lösung vorhanden sind, und zwischen eutektischen Gemengen, bei welchen bereits eine räumliche Trennung der Bestandteile eingetreten ist.

Aber nicht in allen Fällen gestalten sich die Vorgänge bei der Abkühlung von Lösungen so einfach, wie bei den wässerigen Kochsalzlösungen, indem bei fortschreitender Abkühlung einer Lösung nicht nur einer der Lösungsbestandteile allein, sondern gar oft eine Verbindung beider Lösungskomponenten zur Abscheidung gelangt.

So scheidet eine bei 33° C. gesättigte Glaubersalzlösung bei dieser Temperatur das wasserfreie Salz ($Na_2\,SO_4$) ab, während bei niederer Temperatur die Verbindung $Na_2\,SO_4 + 10\,H_2\,O$ auskrystallisiert.

Eine Lösung von Mangansulfat giebt:

bei 100° C. Krystalle von . . . . . . $Mn\,SO_4 + 3\,H_2\,O$
zwischen 6 und 20° C. Krystalle von . . $Mn\,SO_4 + 6\,H_2\,O$
unter 6° C. Krystalle von . . . . . . $Mn\,SO_4 + 7\,H_2\,O$.

Besonders interessant sind die Untersuchungen Roozebooms[1]) über die Hydrate des Eisenchlorides, die wir daher (nach Nernst „Theoret. Chemie") etwas ausführlicher besprechen wollen.

Fig. 2, Tafel I giebt die Abscheidungskurven wässeriger Eisenchloridlösungen in ganz ähnlicher Weise, wie Fig. 1 für wässerige Kochsalzlösungen, nur mit dem Unterschiede, dass der Gehalt der Lösung an Eisenchlorid nicht in Prozenten, sondern in Molekülen $Fe_2\,Cl_6$ auf 100 Moleküle Wasser angegeben ist. Die Kurve AB entspricht der Abscheidung von Eis aus der „verdünnten" Lösung, KL entspricht der Abscheidung des anhydrischen Eisenchlorides aus der konzentrierten Lösung, während die übrigen Kurven der Abscheidung von Hydraten entsprechen, die um so wasserreicher werden, je mehr der Salzgehalt sinkt.

Je nach der Konzentration gelangen somit aus der wässerigen Eisenchloridlösung sechs verschiedene Verbindungen zur Abscheidung, und zwar der Reihe nach:

$$Fe_2\,Cl_6;\ Fe_2\,Cl_6 + 4\,H_2\,O;\ Fe_2\,Cl_6 + 5\,H_2\,O;\ Fe_2\,Cl_6 + 7\,H_2\,O;$$
$$Fe_2\,Cl_6 + 12\,H_2\,O \text{ und } H_2\,O.$$

Hierbei gilt im allgemeinen die Regel (von welcher in den oben angeführten Beispielen nur die Verbindung $Fe_2\,Cl_6 + 7\,H_2\,O$

1) Zeitschrift f. phys. Chemie **10**, S. 477.

eine Ausnahme bildet), dass die Zusammensetzung der abgeschiedenen Verbindungen um so komplizierter, ihr Molekulargewicht also um so grösser wird, bei je niederer Temperatur die Abscheidung erfolgt.

Die Kurvenstücke *DN, FM, DO, FP, HR* entsprechen labilen Zuständen; im Schnittpunkte *B* sind Eis und das wasserreichste Hydrat, in *D F H* je die benachbarten Hydrate, in *K* schliesslich wasserärmstes Hydrat und wasserfreies Salz mit einander im Gleichgewichte. Die Zusammensetzung der Lösung liegt in allen diesen Fällen zwischen derjenigen der beiden festen Körper, weil dabei stets der eine Ast der Lösungskurve mit dem benachbarten Aste des nächst niedrigen Hydrates zusammenstösst. Die bezeichneten Punkte liegen bei — 55°, 27,4°, 30°, 55°, 66° und es sind dies gleichzeitig die Temperaturen, bei denen die Lösungen zu eutektischen Gemischen der beiden Hydrate erstarren.

Um eine anschauliche Übersicht über die obwaltenden Verhältnisse zu erhalten, denke man sich die Konzentration und Temperatur einer Eisenchloridlösung durch einen Punkt gegeben, der oberhalb des durch die Kurvenstücke *A B C D E F G H I K L* abgegrenzten Gebietes liegt; durch Abkühlung durchläuft die Lösung zuerst eine vertikale Linie gleichbleibender Zusammensetzung und wird bei einer bestimmten Temperatur eines der Kurvenstücke, z. B. *F G H* schneiden. Übersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des festen Körpers erfolgen, zu dem das Kurvenstück gehört, also z. B. von $Fe_2 Cl_6 . 5 H_2 O$. Bei weiterer Abkühlung wird der flüssig bleibende Teil der Lösung die Kurve nach niedrigeren Temperaturen hin durchlaufen, bis er ihren Endpunkt erreicht, wo noch ein zweiter fester Körper auftritt und völlige Erstarrung erfolgt. Hätte die Lösung genau die Zusammensetzung eines Hydrates, so würde sie bei seiner Schmelztemperatur, hätte sie die einem der Schnittpunkte der Kurven zweier benachbarten Hydrate entsprechende Zusammensetzung, so würde sie bei diesen Temperaturen vollständig erstarren.

Ein merkwürdiges Verhalten würde man beim Verdunsten einer Eisenchloridlösung beobachten, am auffallendsten zwischen 30 und 32°; daselbst würde eine verdünnte Lösung durch Wasserdampfentziehung zuerst eintrocknen zu $Fe_2 Cl_6 . 12 H_2 O$, nachher zerfliessen, dann eintrocknen zu $Fe_2 Cl_6 . 7 H_2 O$, nochmals zerfliessen und zum dritten Mal eintrocknen zu $Fe_2 Cl_6 . 5 H_2 O$, und

die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen entspricht stabilen Zuständen.

Wie aus den Kurvenästen *BCD*, *DEF* u. s. w. folgt, giebt es innerhalb gewisser Temperaturintervalle zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die mit dem festen Hydrate im Gleichgewicht sind, davon enthält immer die eine mehr, die andere weniger Wasser, als das feste Hydrat. Beide sind aber durchaus stabil und nicht etwa übersättigt. Übersättigung tritt erst bei einer Lösung ein, die zu einem unterhalb des Kurvenstückes *ABCDEFGHIKL* liegenden Punkte gehört. Durch Eintragen eines Stückes des betreffenden festen Hydrates wird die Übersättigung aufgehoben, wobei je nach Umständen ihr Gehalt an Eisenchlorid sich verringert oder vergrössert, je nachdem sich eine gesättigte Lösung der ersten oder der zweiten Kategorie herstellt.

Zweites Kapitel.

Geschmolzene Legierungen; Arten der Lösungen.

Der Gedanke, geschmolzene Legierungen als Lösungen aufzufassen, liegt wohl sehr nahe, und thatsächlich zeigen solche beim Abkühlen auch ganz ähnliche Erscheinungen wie letztere.

Wählen wir als Beispiel die Silber-Kupferlegierungen, so zeigen dieselben die in Fig. 3, Tafel I ersichtlichen Abscheidungskurven, deren Ähnlichkeit mit jenen der wässerigen Kochsalzlösungen unverkennbar ist. In denselben ist

a = Schmelzpunkt von reinem Silber (960° C.);

ab = Abscheidungstemperatur von reinem Silber aus silberreicheren Legierungen;

bc = Abscheidung von reinem Kupfer aus kupferreicheren Legierungen;

c = Schmelzpunkt des reinen Kupfers (1090° C.);

dbc = Erstarrung der eutektischen Silber-Kupferlegierung (72 % *Ag* + 28 % *Cu*) bei 77,5° C.

Wie bestimmt man nun die Löslichkeits- oder Schmelzpunktskurven einer Legierung?

Eine einfache Betrachtung wird uns dies zeigen.

Erhitzt man einen Körper bis zu einer beliebig hohen Temperatur und lässt ihn dann langsam erkalten, so wird die Abkühlung anfangs rasch, mit sinkender Temperatur und wachsender Abkühlungszeit aber immer langsamer und langsamer erfolgen. Den Verlauf der Abkühlung kann man graphisch darstellen, wenn man Temperatur und Abkühlungszeit als Koordinaten wählt, wodurch man Kühlungskurven erhält. Erleidet nun der Körper im Verlaufe seiner Abkühlung keine Zustandsveränderungen, welche von Wärmeentwickelung oder Wärmeaufnahme begleitet sind, so ist diese Kühlungskurve eine stetige und besitzt etwa die in Fig. 4, Tafel I ersichtliche Gestalt (*a b*).

Tritt jedoch während der Abkühlung des Körpers eine physikalische oder chemische Veränderung desselben ein, die mit Wärmeentwickelung verknüpft ist, so muss in der Kühlungskurve eine Unterbrechung bemerklich werden, die — je nach Grösse und Schnelligkeit der stattfindenden Wärmeentwickelung — entweder in einem plötzlichen Ansteigen (Fig. 5, Tafel I), oder in einem längere Zeit dauernden Konstantbleiben (Fig. 6, Tafel I) der Temperatur, oder endlich nur in einer lokalen Verzögerung der Temperaturabnahme (Fig. 7, Tafel I) sich bemerklich machen wird.

Die Punkte, bei welchen eine Unterbrechung der stetigen Kurve eintritt, nennt man kritische Punkte, die Temperaturen, bei welchen sie auftreten, kritische Temperaturen und — wenn sich diese Unterbrechungen auf ein grösseres Temperaturintervall ausdehnen — kritische Temperaturzonen.

Nun besitzen alle Körper, wenn sie überhaupt im flüssigen und festen Aggregatzustande existieren können, eine latente Schmelzwärme, d. h. wenn man sie gerade bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt, so bleiben sie noch fest; führt man ihnen nun noch weitere Wärme zu, so werden sie allmählich flüssig, doch bleibt die Temperatur so lange konstant, bis völlige Verflüssigung eingetreten ist, und sie beginnt erst dann wieder zu steigen, wenn nach völliger Verflüssigung der Masse noch weitere Wärmezufuhr erfolgt.

Lässt man nun umgekehrt einen über seinen Schmelzpunkt erhitzten Körper — z. B. Silber — langsam abkühlen, so wird seine Temperatur regelmässig abnehmen, bis der Erstarrungspunkt (hier 960° C.) erreicht ist. Nun bleibt die Temperatur so lange

konstant, bis die ganze Masse des Silbers fest geworden ist, und erst dann beginnt sie weiter zu sinken.

Haben wir es nun nicht mit einem einheitlichen Körper zu thun, also z. B. mit einer Legierung von Silber und Kupfer, so wird zunächst jenes Metall, welches im Überschusse vorhanden ist, erstarren, also einen kritischen Punkt geben, während der Rest noch flüssig bleibt. Die Abkühlung schreitet somit wieder weiter fort, bis auch dieser Rest — in unserem Beispiele ein Gemenge beider Metalle, eine eutektische Legierung — plötzlich, also auf einmal erstarrt und so die Entstehung eines zweiten kritischen Punktes veranlasst.

Ermittelt man sich nun in der oben erwähnten Weise die kritischen Punkte einer Reihe von aus denselben Bestandteilen aufgebauten Legierungen, so braucht man dieselben nur, der chemischen Zusammensetzung der Legierungen entsprechend, in ein Koordinatennetz einzuzeichnen, um so die betreffenden Lösungskurven zu erhalten.

Zahlreiche derartige Untersuchungen haben nun gelehrt, dass diese Lösungskurven, je nach dem gegenseitigen Verhalten der Lösungsbestandteile, eine verschiedene charakteristische Gestalt besitzen.

Man hat hiernach verschiedene Gruppen von Lösungen unterschieden, und zwar

1. Lösungen, deren Bestandteile mit einander weder chemische Verbindungen noch isomorphe Gemenge geben.

Die Lösungskurven dieser Gruppe haben die in Fig. 8, Tafel I dargestellte typische Form. a ist der Schmelzpunkt des Bestandteiles B, c jener des Bestandteiles A, ab entspricht der Abscheidung von B, bc jener von A in fester Form, de endlich der Erstarrung des eutektischen Gemenges. Solche Lösungen besitzen somit drei verschiedene Lösungskurven, die sich in einem der Zusammensetzung der eutektischen Lösung entsprechenden Punkte schneiden.

2. Lösungen, deren Bestandteile mit einander zwar keine chemische Verbindung, aber ein isomorphes Gemenge geben.

Wie Fig. 9, Tafel I zeigt, besitzen derartige Lösungen nur eine einzige Lösungskurve, welche die Schmelzpunkte der beiden Bestandteile stetig mit einander verbindet. a ist der Schmelzpunkt

von *B*, *b* jener von *A*, *ab* endlich repräsentiert die plötzliche und gleichzeitige Erstarrung beider Lösungsbestandteile.

Dieses eigentümliche Verhalten lässt sich ganz gut durch die Annahme erklären, dass jedes beliebige Glied aus einer Reihe derartiger Lösungen eutektisch ist; jede solche eutektische Lösung hat daher eine andere Zusammensetzung und auch einen anderen Schmelzpunkt.

Die beiden eben erwähnten Gruppen von Lösungen sind die Haupttypen, durch deren Kombination eine Reihe von Nebentypen gebildet werden können. Solche sind:

3. Lösungen, deren Bestandteile bestimmte chemische Verbindungen bilden, die jedoch untereinander, sowie mit diesen Verbindungen keine isomorphen Gemenge geben.

Fig. 10, Tafel I giebt ein Bild dieser Verhältnisse. *a* ist der Schmelzpunkt des Bestandteiles *B*, *e* jener von *a*, *c* aber ist der Schmelzpunkt der Verbindung $A_x B_y$. *ab* entspricht der Abscheidung von *B*, *bc* und *cd* jener der Verbindung $A_x B_y$, endlich *de* der Abscheidung von *A* in fester Form. *fg* und *hi* entsprechen der Erstarrung der eutektischen Lösung von *B* und $A_x B_y$ respektive von *A* und $A_x B_y$.

Wie die Figur zeigt, entspricht dieses Kurvenbild der Aneinanderreihung zweier Kurvenbilder des Typus 1.

4. Lösungen, deren Bestandteile chemische Verbindungen bilden, die mit dem einen der Bestandteile isomorphe Gemenge geben (Fig. 11, Tafel I).

a, *d* und *c* sind die Schmelzpunkte der Bestandteile *B*, *A* und der Verbindung $A_x B_y$, *ab* entspricht der Erstarrung des Überschusses von *B*, *bc* jener der Verbindung $A_x B_y$, *cd* aber jener des isomorphen Gemenges von *A* und $A_x B_y$, *ef* endlich der Erstarrung des eutektischen Gemenges von *B* und $A_x B_y$. Das Kurvenbild ist somit eine Aneinanderreihung der Typen 1 und 2.

5. Lösungen, deren Bestandteile keine chemischen Verbindungen, innerhalb gewisser Mengungsverhältnisse aber isomorphe Gemische geben.

Die Fig. 12 u. 13, Tafel I illustrieren zwei verschiedene Fälle dieses Typus. In Fig. 12 sind *a* und *c* die Schmelzpunkte der beiden Bestandteile. Bei *ab* findet Erstarrung des Überschusses von *B*,

bei *db* Erstarrung eines eutektischen Gemenges von konstanter Zusammensetzung und *bc* jener des isomorphen Gemisches (also eines eutektischen Gemenges von variabler Zusammensetzung) statt. In Fig. 13 sind *a* und *d* die Schmelzpunkte der Bestandteile, bei *ab* und *cd* werden die Überschüsse von *B*, beziehungsweise von *A* im festen Zustande abgeschieden, bei *eb* und *fg* erfolgt die Erstarrung zweier verschiedener, aber konstant zusammengesetzter eutektischer Lösungen, bei *bc* endlich jene des isomorphen Gemisches.

In manchen Fällen hat die Erfahrung schon längst für die Industrie aus dem Verlaufe der Schmelzpunktskurven von Legierungen Nutzen gezogen, während die Theorie erst später dazu kam, die Erklärung der längst bekannten und angewendeten Erscheinung zu geben. Ein solcher Fall ist, um ein besonders wichtiges Beispiel anzuführen, die Entsilberung des Werkbleies mit Zink; ein Vorgang, dessen Erklärung hier zu weit gehen würde. [1])

DRITTES KAPITEL.

Der osmotische Druck.

Wenn man irgend eine konzentrierte wässerige Lösung mit Wasser überschichtet, was bei einiger Vorsicht leicht gelingt, so stehen beide Flüssigkeiten übereinander und sind durch eine spiegelnde Fläche getrennt. Lässt man das Ganze jedoch einige Zeit stehen, so ändern sich die Verhältnisse. Der gelöste Körper beginnt sich, der Schwere entgegen, zu erheben und in dem aufgeschichteten Wasser zu verteilen, und diese Bewegung hört erst dann auf, wenn sich der Stoff in der gesamten Wassermenge gleichförmig verteilt hat.

Wählt man zu diesem Versuche eine kräftig gefärbte Lösung, so lassen sich die Vorgänge bequem beobachten. Zunächst beginnt sich das Wasser unmittelbar über der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten zu färben; die Färbung schreitet immer weiter nach aufwärts fort, während sie gegen die Trennungsfläche hin immer intensiver wird, gleichzeitig aber rückt die Trennungsfläche nach abwärts.

---

1) Bodländer, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1897, S. 331, 332.

Durch Anordnung einer sogenannten semipermeablen Wand — die nur für Wasser, nicht aber für den gelösten Körper durchlässig ist — zwischen beiden Flüssigkeiten lässt sich der Versuch etwas modifizieren. Derartige Zwischenwände erhält man beispielsweise, indem man eine poröse Thonzelle mit einer Kupfersulfatlösung tränkt, hierauf sorgfältig ausspült und dann mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid anfüllt. Auf und innerhalb der Poren der Thonzelle entsteht ein zusammenhängender Niederschlag von Kupferferrocyanid, der die Eigenschaft hat nur Wasser, nicht aber beispielsweise darin gelösten Zucker durchzulassen. Ganz ähnlich wirken auch viele andere amorphe Niederschläge, wie Eisenoxyd, gerbsaurer Leim, Kieselsäure u. s. w.

Füllt man in eine derartig präparierte Zelle Zuckerlösung, verschliesst sie oben mit einem Kork, in welchem ein Manometerrohr eingesetzt ist und stellt sie in reines Wasser, so kann man am Manometerrohre den Druck messen, welcher im Inneren der Zelle herrscht, und man findet, dass derselbe bis zu einem gewissen Maximalwerte steigt, der von der Konzentration der Zuckerlösung und von der Temperatur abhängig ist.

Man kann sich diese Vorgänge ganz gut in folgender Weise anschaulich machen: In dem cylindrischen Gefässe *ab c d* Fig. 14, Tafel I befinde sich Zuckerlösung, darüber der aus halbdurchlässiger Substanz gefertigte bewegliche Stempel *ef* mit seiner Führungsstange *gh*, und ober diesem reines Wasser. Der Zucker, welcher sich auszudehnen bestrebt ist, den Stempel *ef* aber nicht zu durchdringen vermag, übt auf dessen untere Fläche einen Druck und bewegt denselben, indem durch ihn Wasser von oben zur Zuckerlösung hinabdringt, nach aufwärts und die Lösung wird verdünnter. Übt man auf die Kolbenstangen in der Richtung nach abwärts einen ebenso grossen Druck aus, wie der Zucker gegen aufwärts, so behält der Stempel seine Lage unverändert bei, und die Zuckerlösung ändert ihre Konzentration nicht; ist hingegen der Druck auf die Kolbenstange grösser als der Gegendruck des Zuckers, so bewegt sich der Kolben nach abwärts, Wasser tritt durch denselben von unten nach oben und die Zuckerlösung wird konzentrierter.

Diesen Druck des gelösten Körpers in seiner Lösung nennt man nun seinen osmotischen Druck.

Pfeffer, welcher sich mit der Untersuchung dieser Verhältnisse eingehend beschäftigte, fand nun (1877)

1. Dass der osmotische Druck einer Lösung ihrer Konzentration proportional ist. So fand er für Zuckerlösungen:

Konzentration	Druck	Verhältnis
1 Prozent	53,5 cm	53,5
2 „	101,6 „	50,8
2,74 „	151,8 „	55,4
4 „	208,2 „	52,1
6 „	307,5 „	51,3

2. Dass der osmotische Druck bei allen gelösten Stoffen proportional der Temperatur wächst, z. B.:

	Druck	bei	bei	beobachtet	berechnet
Rohrzucker . . .	54,4	32°	14,15°	51,0	51,2
„ . . .	56,7	36°	15,5°	52,1	52,9
Natriumtartarat . .	156,4	36,6°	13,3°	143,2	144,3
„ . .	98,3	73,0°	13,3°	90,8	90,7

(Die Berechnung erfolgte unter der Voraussetzung, dass der bei Gasen geltende Koëffizient 0,00367 auch hier richtig sei)

Diese beiden Gesetze, deren allgemeine Giltigkeit durch zahlreiche Versuche erwiesen ist, liefern den Beweis, dass der osmotische Druck dem Boyle'schen wie dem Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, dass er also durch die bekannte Gasgleichung

$$pv = R \,.\, T$$

dargestellt werden kann, und es bleibt nur noch der Wert der Konstanten R, der bekanntlich für molekulare Mengen verschiedener Gase gleich ist, zu ermitteln.

Wählen wir als Einheit das Gramm-Molekulargewicht, so haben wir beispielsweise für Sauerstoff:

Druck einer Atmosphäre: $p = 1033$ g;
Volum eines Gramm-Molekul (*Mol*) Sauerstoff (32 g) bei 0° C. und 760 mm Barometerstand: $v = 22{,}380$ m³;
absolute Temperatur: $T = 273$
und daher

$$R = \frac{p \,.\, v}{T} = 84\,700.$$

Für eine 1proz. Zuckerlösung hat Pfeffer den osmotischen Druck bei 0° C. zu 49,3 cm Quecksilber, d. i. $= 49{,}3 \times 13{,}59 = 671$ g pro 1 cm² gefunden. Setzen wir in der Gleichung

$$pv = R\,T$$

versuchsweise den für Gase ermittelten Wert, $R = 84\,700$ ein, so erhalten wir für die 1 proz. Zuckerlösung

$$v = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{84\,700 \times 273}{671} = 34\,460 \text{ cm}^3.$$

Eine 100 proz. Zuckerlösung würde somit nur den $\frac{1}{100}$ Teil dieses Raumes, also 344,6 cm³ einnehmen, und diese Zahl entspricht dem Molekulargewichte des Zuckers ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$) genügend genau.

Der osmotische Druck eines gelösten Körpers ist somit ebenso gross wie der Druck, welchen derselbe Körper ausüben würde, wenn er bei gleicher Temperatur denselben Raum wie die Lösung als Gas einnehmen würde.

Die Gasgleichung $pv = RT$ gilt somit, wie J. H. van't Hoff nachgewiesen hat, unverändert auch für Lösungen.

Überdies hat sich aber weiter gezeigt, dass auch das Avogadro'sche Gesetz: Bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke enthalten gleiche Volumen verschiedener Körper auch eine gleiche Zahl von Molekülen, sowohl für Stoffe im gasförmigen als auch im gelösten Zustande, gilt.

Somit besteht zwischen Gasen und Lösungen eine vollkommene Analogie, und wir können für letztere folgende allgemeine Definition aufstellen:

Lösungen sind molekulare Gemische mehrerer Körper, welche die Eigenschaften besitzen, dass ihre Bestandteile den Gasgesetzen folgen.

Diese Definition passt aber nicht nur auf alle gasförmigen und flüssigen, sondern auch, wie eine Reihe von Untersuchungen gezeigt haben, auf manche feste Gemenge, und es muss daher sowohl gasförmige als flüssige und feste Lösungen geben.

Bekanntlich gelten jedoch die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, also auch jenes von Avogadro, für Gase nur annähernd, indem sich bei denselben Abweichungen von diesen Gesetzen zeigen, die um so grösser werden, je näher die Gase ihrem Verflüssigungspunkte liegen. Dies rührt daher, dass einerseits bei den Volumsänderungen gasförmiger Körper nicht das ganze von denselben eingenommene Volum, sondern nur der zwischen den Gasmolekülen freibleibende Raum in Betracht zu ziehen ist, dass aber auch

andererseits selbst bei Gasen zwischen den einzelnen Molekülen eine gewisse Wechselwirkung — eine gegenseitige Anziehung — besteht, welche bei flüssigen und festen Körpern, wo sie sich in bedeutend stärkerem Grade bemerklich macht, die Kohäsion bedingt.

Während sich nun das vereinigte Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz durch die Gleichung

$$p \cdot v = RT$$ [1])

ausdrücken lässt, hat Van der Waals (1879) unter Berücksichtigung der oben erwähnten Umstände, für die Beziehungen zwischen Druck, Volum und Temperatur von Gasen den Ausdruck

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

aufgestellt, und es hat sich gezeigt, dass diese Gleichung ebensowohl für permanente Gase als für Dämpfe und Flüssigkeiten giltig ist.

Da muss es wohl im ersten Momente überraschen, dass der osmotische Druck nicht dem Van der Waals'schen, sondern dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorcht, doch zeigt eine nähere Betrachtung, dass dies gar nicht anders sein kann. Die bisherigen Bestimmungsmethoden des osmotischen Druckes liefern nämlich stets die osmotische Arbeit P, d. h. die Arbeit, deren es zur Entfernung der Volumseinheit des reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf, und diese (mit der Volumseinheit multiplizierte) Grösse erwies sich dem Gasdrucke gleich. Nehmen wir nun aber an, dass der Druck der gelösten Substanz infolge der Volumkorrektion im Verhältnisse $1:(1-b)$ vergrössert sei, worin b den Bruchteil der Volumseinheit bedeutet, um den der der Bewegung der Molekule zur Verfügung stehende Raum verkleinert ist, so würde er $\frac{P}{1-b}$ betragen; die osmotische Arbeit, die bei der Entfernung der Volumseinheit des Lösungsmittels zu leisten ist, würde sich daher zu

$$\text{Druck} \times \text{Volum} = \frac{P}{1-b}(1-b) = P$$

berechnen, weil das Volum, über das jener Druck zurückzudrängen ist, aus dem gleichen Grunde im Verhältnisse $(1-b):1$ verkleinert wird. Jene Volumkorrektur kommt also bei den bis-

1) Worin $R = p_0 v_0$.

herigen Methoden der osmotischen Druckmessung gänzlich in Wegfall.

Dass der osmotische Druck dem Boyle-Mariott'schen Gesetze auch bei grösseren Konzentrationen folgt, werden wir später sehen.

Viertes Kapitel.

Beziehungen zwischen osmotischen Druck- und anderen Eigenschaften der Lösungen.

Im allgemeinen erleiden die Eigenschaften eines Körpers durch die Gegenwart eines zweiten, darin gelösten Stoffes eine Veränderung. Von diesen Eigenschaften sind für uns von bedeutendem Interesse: Dampfdruck, Siedepunkt und Erstarrungspunkt des Lösungsmittels.

Betrachten wir zunächst die Änderungen des Dampfdruckes, so müssen wir den Fall, wo nur der eine Lösungsbestandteil flüchtig ist, von jenem unterscheiden, wo beide Lösungsbestandteile gemeinsam verdampfen.

In letzterem, allgemeineren Falle ist die Dampfspannung des flüssigen Gemenges gleich der Summe der Partialspannungen der einzelnen Lösungsbestandteile, während im ersten Falle die Dampfspannung der Lösung mit der Partialspannung des Lösungsmittels identisch ist.

Uns interessiert hier zunächst der erste (spezielle) Fall, weshalb wir vor allem auf diesen näher eingehen wollen.

1. Denken wir uns eine Lösung, welche nur einen flüchtigen Bestandteil enthält, in dem Gefässe L (Fig. 15, Tafel I) enthalten. Dieses Gefäss sei bei AA mit einer semipermeablen Wand, welche nur dem flüchtigen Lösungsbestandteile (z. B. Wasser) den Durchgang gestattet, geschlossen und besitze nach oben eine Steigröhre H. Dieses Gefäss sei mit seinem unteren Ende in den reinen flüchtigen Lösungsbestandteil (in unserem Falle Wasser) getaucht, das Ganze nach aussen luftdicht abgeschlossen und auf der Temperatur T erhalten. Unter diesen Umständen wird so lange Wasser durch AA nach L dringen und hierdurch die Flüssigkeitssäule im Steigrohr emporsteigen, bis Gleichgewicht herrscht, d. h. bis der Dampfdruck p des Wassers ebenso gross

ist, wie der Dampfdruck der Lösung p_1, vermehrt um den Druck einer auf W lastenden Dampfsäule von der Höhe H. Wäre dies nicht der Fall, so müsste entweder in W Wasser verdunsten, in H kondensiert werden, durch L und A nach W zurücktreten oder umgekehrt, es müsste also bloss auf Kosten der Wärme der Umgebung beliebig viel äussere Arbeit geleistet werden können, was aber dem bekannten zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widerspricht.

Um nun den Druck dieser Dampfsäule zu berechnen, gehen wir auf den Ausdruck des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz

$$p v = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T = R T$$

zurück, und beziehen diesen Ausdruck auf ein Gramm-Molekul des Gases (d. i. das Molekulargewicht des Gases in Grammen), so ergiebt sich nach Régnaults Messungen über die Dichte der permanenten Gase, dass ein Gramm-Molekul dieser Gase bei 0° C., in den Raum eines Liters eingeschlossen, einen Druck $p_0 = 22{,}35$ Atmosphären ausübt. Wir erhalten somit

$$p v = \frac{22{,}35}{273} \cdot T = 0{,}0819\, T; \text{ also } v = \frac{0{,}0819\, T}{p}$$

und hieraus folgt für das spezifische Gewicht des Dampfes bei der Temperatur T, dem Volum v und dem Drucke p bezogen auf Wasser als Einheit, d. i. das Gewicht eines Kubikcentimeter Dampf in Grammen, wie folgt

$$\frac{M}{1000\, v} = \frac{M.p}{0{,}0819\, T.1000} = \frac{M.p}{81{,}9\, T}.$$

Haben wir es nur mit verdünnten Lösungen zu thun, wie wir einfachheitshalber voraussetzen wollen, so können wir $p = p_1$ setzen und auch davon absehen, dass die Dichte des Dampfes in den verschiedenen Höhen nicht gleich ist.

Bedenken wir ferner, dass 1 Atmosphäre dem Drucke von 76 cm Quecksilber gleichkommt, und nennen wir das spezifische Gewicht des Quecksilbers σ, so haben wir für den hydrostatischen Druck der Dampfsäule von der Höhe H

$$p - p_1 = \frac{H M p'}{0{,}0819\, T.1000.76.\sigma} \text{ Atm.}$$

Bezeichnen wir nun ferner das spezifische Gewicht der Lösung oder das bei verdünnten Lösungen davon wenig abweichende

spezifische Gewicht des Lösungsmittels mit S, so haben wir den osmotischen Druck der Lösung

$$P = \frac{H \cdot S}{76 \cdot \sigma}$$

und

$$H = \frac{P \cdot 76 \cdot \sigma}{S}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die obige Gleichung, so wird

$$p = p_1 + \frac{P \cdot M \cdot p_1}{1000\, S \cdot 0{,}0819\, T}$$

und wir erhalten daher für den osmotischen Druck den Ausdruck

$$P = \frac{p - p_1}{p_1} \cdot \frac{0{,}0819\, T \cdot 1000\, S}{M} \text{Atm.}$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für sehr verdünnte Lösungen; zu einem genaueren Ausdrucke gelangt man in folgender Weise. Schieben wir in Fig. 14, Tafel I, den semipermeablen Stempel durch einen entsprechenden Kraftaufwand um das Volum dv nach abwärts, so werden wir aus der Lösung eine Menge von dx Gramm-Molekulen des Lösungsmittels auspressen und hierbei eine Arbeit

$$P \cdot dv$$

geleistet haben.

Hätte man dieselbe Menge des Lösungsmittels durch (isotherme) Destillation der Lösung entzogen, so hätte hierzu die Arbeit

$$dx\, R\, T \cdot l \cdot \frac{p}{p_1}$$ [1]

aufgewendet werden müssen, die aber offenbar eben so gross wie im früheren Falle sein muss. Es wäre somit:

$$P \cdot dv = dx \cdot R\, T \cdot l\, \frac{p}{p_1}$$

und

$$P = \frac{dx}{dv} \cdot R \cdot T \cdot l\, \frac{p}{p_1}.$$

Findet bei der Vermischung von Lösung und Lösungsmittel weder Volumverminderung noch Ausdehnung statt (was selbst bei 30proz. Lösungen noch sehr annähernd zutrifft), so wird

1) Die Ableitung dieses Ausdruckes ist auf elementarem Wege nicht zu geben, weshalb wir von derselben absehen.

sich das Volum der Lösung durch Hinzufügung von dx Gramm-Molekulen des Lösungsmittels um

$$dv = \frac{M}{S}\, dx$$

vergrössern. Wir können somit in der obigen Gleichung

$$\frac{dx}{dv} = \frac{S}{M}$$

setzen und erhalten

$$P = \frac{S}{M} \,.\, RT \,.\, l \,.\, \frac{p}{p_1} \,.$$

Setzt man hierin $R = 0{,}0819$ und drückt man das Volum eines Gramm-Molekül in Litern aus, so kommt man schliesslich zu dem Ausdrucke:

$$P = \frac{0{,}0819\, T \,.\, 1000\, S}{M}\, l \,.\, \frac{p}{p_1} \text{ Atm.}$$

2. Wie wir gesehen haben, erleidet die Dampfspannung eines Lösungsmittels durch die Gegenwart des gelösten Körpers eine Erniedrigung, d. h. es muss (bei gleichem Drucke) der Siedepunkt desselben eine Erhöhung erfahren.

Um (für kleinere Siedepunktserhöhungen) den Zusammenhang derselben mit dem osmotischen Drucke zu ermitteln, kann man die Clausius'sche Formel

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

benutzen,[1] deren Integration den Ausdruck

$$lp = -\frac{\lambda}{RT} + \text{Konst.}$$

liefert. Für den Siedepunkt T_0 des reinen Lösungsmittels gilt die Gleichung:

$$lp_0 = -\frac{\lambda}{RT_0} + \text{Konst.}$$

und somit ist

$$l\frac{p}{p_1} = l\frac{p}{p_0} = \frac{\lambda}{R}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right].$$

Substituiert man diesen Ausdruck in die frühere Gleichung

$$P = \frac{0{,}0819\, T \,.\, 1000\, S}{M}\, l\frac{p}{p_1},$$

so erhält man

$$P = \frac{0{,}0819\, T \,.\, 1000\, S}{M} \,.\, \frac{\lambda}{0{,}0819}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right].$$

1) Worin λ = molekulare Verdampfungswärme.

Bezeichnet man hierin die latente Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels mit

$$l = \frac{\lambda}{M}, \text{ und setzt } t = T - T_0,$$

so erhält man:

$$P = \frac{T \,.\, 1000\, S \,.\, l \,.\, t}{24{,}17\, T_0\, T} = \frac{1000\, S \,.\, l \,.\, t}{24{,}17\, T_0} \text{ Atm.},$$

worin 24,17 das Äquivalent eine Literatmosphäre in Gramm-Kalorien darstellt.

3. Bekanntlich verdunsten die Körper nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustande. Der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit ist aber jene Temperatur, bei welcher beide Zustände des Körpers — der flüssige und der feste — nebeneinander existieren können. Wie eine einfache Betrachtung lehrt, muss nun beim Gefrierpunkte die Dampfspannung des flüssigen Körpers ebenso gross sein, wie die des festen, denn wäre dies nicht der Fall, so müsste eine der beiden Aggregatformen stärker verdunsten als die andere, das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Zustande würde eine Störung erleiden, d. h. es könnten nicht beide Aggregatformen nebeneinander existieren.

Da nun durch Zusatz eines fremden Körpers der Dampfdruck des (flüssigen) Lösungsmittels herabgedrückt wird, muss auch jener des festen Lösungsmittels beim Gefrierpunkte eine Verringerung erleiden, oder mit anderen Worten, es muss der Gefrierpunkt einer Lösung niederer liegen als jener des reinen Lösungsmittels.

Für die molekulare Verdampfungswärme haben wir oben bereits die Clausius'sche Gleichung

$$\lambda = R\, T^2 \frac{d \,.\, l p}{d T}$$

kennen gelernt. Analog haben wir für die molekulare Sublimationswärme der festen Körper

$$\sigma = R\, T^2 \frac{d\, l p_1}{d T},$$

worin p den Dampfdruck des flüssigen, p_1 jenen des festen Lösungsmittels, beide beim Gefrierpunkte, bedeutet. Durch Integration erhält man hieraus:

$$l p = -\frac{\lambda}{R T} + C$$

und

$$l p_1 = -\frac{\sigma}{RT} + C'.$$

Da nun, wie wir oben gesehen haben, beim Gefrierpunkt

$$p = p_1 = p_0$$

sein muss, können wir schreiben:

$$l p_0 = -\frac{\sigma}{RT} + C',$$

$$l p_0 = -\frac{\lambda}{RT} + C.$$

Hieraus folgt weiter:

$$l p_1 - l p_0 = l \frac{p_1}{p_0} = -\frac{\sigma}{RT}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

$$l p - l p_0 = l \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{RT}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

und man erhält, wenn man diese beiden Gleichungen von einander abzieht,

$$l \frac{p}{p_1} = \frac{\sigma - \lambda}{RT}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right].$$

Bezeichnen wir die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittel mit

$$w = \sigma - \lambda$$

und drücken wir die Schmelzwärme in Gramm-Kalorien aus, so erhalten wir (analog der Siedepunktsgleichung)

$$P = \frac{1000\, S \,.\, w}{24{,}17} \cdot \frac{t}{T_0} \text{ Atm.},$$

worin t die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet.

Nach dem Vorhergehenden wird durch die Gegenwart eines zweiten Lösungsbestandteiles der Siedepunkt des ersten erhöht, der Erstarrungspunkt aber erniedrigt. Im zweiten Kapitel haben wir jedoch Lösungen kennen gelernt, bei welchen umgekehrt der Erstarrungspunkt des einen Lösungsbestandteiles durch die Gegenwart des zweiten erhöht wird; es sind dies die Lösungen solcher Körper, welche zusammen ein homogenes Gemenge geben.

Um dieses Verhalten zu verstehen, wollen wir die Dampfspannung jener Lösungen untersuchen, deren beide Komponenten

flüchtig sind. Wir wollen bei Betrachtung dieser Verhältnisse den überaus klaren Auseinandersetzungen von W. Nernst[1]) folgen.

Wenn wir zu einer Flüssigkeit A die zweite B in geringer Menge hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von A vermindert, andererseits wird der totale Dampfdruck der entstehenden Lösung durch den Umstand vergrössert, dass auch die gelöste Menge von B Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von B in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewicht befindlichen Dampfe um so grösser, je kleiner der Löslichkeits-Koëffizient des Dampfes von B gegenüber der Flüssigkeit A ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der Dampfdruck der Lösung kleiner oder grösser sein als derjenige von A. Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatze von A zu B entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder grösseren Dampfdruck besitzen kann als die Flüssigkeit B in reinem Zustande. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variieren müssen, so werden, was seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis der beiden Flüssigkeiten betrifft, folgende drei charakteristische Fälle zu unterscheiden sein:

„I. Der Dampf von A ist in B, und der Dampf von B in A leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B wie von B zu A die Dampfspannung der gebildeten Lösung sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel A aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur p_1 betrage, und fügen wir successive wachsende Mengen von B hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich abnehmen, ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen, um schliesslich, bei sehr grossem Zusatz von B, dem Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels B, nämlich p_2, sich zu nähern.“

„II. Der Dampf von A ist in B und der Dampf von B in A wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von A zu B, wie von B zu A die Dampfspannung der gebildeten Lösung steigen. Bei successivem Zusatz von B zu A wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich grösser als p_1 werden, ein Maximum erreichen, und schliesslich bei grossem Überschuss von B wieder sinken und dem Werte p_2 sich nähern.“

1) Theoretische Chemie, 1. Aufl., S. 98.

„III. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der anderen leicht, der der anderen in der ersten schwer löslich. Es sei bei geringem Zusatz von B zu A etwa die Dampfspannung der entstandenen Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von A zu B umgekehrt grösser, als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck p_1 von A grösser als der Dampfdruck p_2 von B ist, so wird bei successivem Zusatz von B zu A die Dampfspannung der Lösung kontinuierlich, ohne Maxima oder Minima zu passieren, von p_1 bis p_2 sinken (IIIa). Aber denkbar wäre auch der Fall, dass umgekehrt der anfängliche Zusatz von B zu A die Dampfspannung erhöht, Zusatz von A zu B sie aber vermindert; dann würde bei successivem Zusatze von B zu A die Dampfspannung des entstehenden Gemisches anfangs steigen, ein Maximum erreichen, hierauf abnehmen, bis sie kleiner als p_2 geworden, ein Minimum passieren, um schliesslich bei grossem Überschusse von B sich der Dampfspannung p_2 zu nähern (IIIb)."

Die Kurvenzeichnung (Fig. 16, Tafel I) wird die Übersicht erleichtern. Als Abscissen sind die Mengenverhältnisse der Mischung (Prozentgehalte an B), als Ordinaten ihre Dampfspannungen aufgetragen. Für Fall I bilden Mischungen von Ameisensäure und Wasser, für II solche aus Wasser und Propylalkohol, für IIIa solche von Äthyl- oder Methylalkohol und Wasser experimentelle Belege; die punktiert gezeichnete Kurve des Falles IIIb hingegen ist bisher weder diskutiert noch realisiert worden.

Für jene Lösungen nun, deren Bestandteile isomorphe Gemenge bilden, gilt der Fall IIIa.

Alles bisher über den osmotischen Druck und seine Beziehungen zu anderen Lösungseigenschaften gesagte, gilt, strenge genommen, nur für verdünnte Lösungen, doch gelten die betreffenden Gesetze mit ziemlicher Annäherung auch für stärkere Konzentrationen.

Dieterici (Wied. Ann. **52**, S. 263, 1894), sowie Th. Evans (Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, S. 409, 1894) haben nun gezeigt, dass die Grösse des osmotischen Druckes auch bei bedeutender Konzentration der Menge des gelösten Stoffes proportional bleibt. Für den Zusammenhang zwischen der osmotischen Arbeit und der

Dampfspannung, respektive der Gefrierpunktserniedrigung giebt ersterer die Ausdrücke:

$$\Pi = R \,.\, T \,.\, ln \frac{p}{p_1}$$

und

$$\Pi = t \left[\frac{\varrho}{T_0} - \frac{C_1 - C_2}{2} \cdot \frac{t}{T} + \frac{C_1 - C_2}{3} \cdot \frac{t^2}{T^2} \right],$$

oder die auf die Gefrierpunkttemperatur des reinen Lösungsmittels reduzierte osmotische Arbeit:

$$\Pi_0 = t \left[\frac{\varrho - q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \cdot T_0 \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \cdot \frac{t^2}{T^3} \right].$$

In diesen Gleichungen bedeutet:

Π die osmotische Arbeit,
R die Gaskonstante,
p die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels,
p_1 die Dampfspannung der Lösung,
t die Gefrierpunktserniedrigung,
$\varrho = \sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2)\, T_1$ die molekulare Schmelzwärme bei der Temperatur T,
σ_0 = die latente Sublimationswärme eines Mol. } bei der Schmelz-
λ_0 = die „ Verdampfungswärme „ „ } temperatur,
T_0 den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels,
C_1 die Molekularwärme des flüssigen Lösungsmittels,
C_2 „ „ „ festen „
q = Verdünnungswärme.

Die aus obigen Gleichungen berechneten osmotischen Arbeiten sind der Konzentration thatsächlich proportional, wie folgende Werte für einige Kaliumchloridlösungen zeigen:

m[1]	t	q	p^1	Π_0	
				berechnet 1	berechnet 2
0	0	0	4,620	—	—
3,72	1,667	— 1,63	4,546	8,80	8,75
7,45	3,284	— 5,96	4,472	17,55	17,67
14,90	6,53	—19,5	4,326	35,18	35,71
22,35	9,69	—34,3	4,190	52,64	53,12

Der erste Wert von Π_0 ist aus der Dampfspannung, der zweite aus der Gefrierpunktserniedrigung gerechnet.

1) Teile KCl auf 100 Teile des Lösungsmittels.

C. T. Heycock und F. H. Neville haben[1]) einen anderen, einfacheren Weg eingeschlagen, um zu Gleichungen zu kommen, die auch für konzentriertere Lösungen giltig sind.

Professor J. J. Thomson hat,[2]) gestützt auf Lagrange's Bewegungsgleichung für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung den Ausdruck

$$E = \frac{p \cdot T}{s \cdot w}$$

abgeleitet, in welchem p den osmotischen Druck und s die Dichte des Lösungsmittels bedeutet, ein Ausdruck, der mit dem van't Hoff'schen Ausdrucke

$$E = 0{,}0198 \frac{T^2}{w}$$

identisch ist.

Wählt man, um obige Formel deutlicher zu machen, eine Legierung von Zinn und Gold, in welcher ersteres Metall vorherrscht, so scheidet sich im Laufe der Abkühlung der flüssigen Legierung zunächst reines Zinn im festen Zustande aus, und das Volum, in welchem das Gold verteilt ist, wird daher kleiner. Es muss somit zum Überwinden des osmotischen Druckes die Arbeit p geleistet werden. Wenn die Volumseinheit Zinn ausfriert, ist die zur Zusammendrückung des Goldes zu leistende Arbeit p. Eine Quelle dieser Arbeit ist in der Flüssigkeit zu finden, die als vollkommene kalorische Maschine betrachtet werden kann; denn wenn die Volumseinheit Zinn (im reinen Zustande) bei der Temperatur T erstarrt, so wird hierbei $s \cdot w$ Wärme latent. Erstarrt aber das Zinn bei $T - t$, so kann nach Carnot's Grundsatz ein Teil dieser Wärmemenge (nämlich $\frac{t}{T} \cdot w \cdot s$) in Arbeit verwandelt werden.

Setzen wir diesen Ausdruck $= p$, so erhalten wir:

$$p = \frac{t}{T} \cdot w \cdot s,$$

oder

$$t = \frac{T \cdot p}{w \cdot s},$$

worin t die Temperaturerniedrigung bedeutet, welche eintreten muss, bevor die erforderliche Arbeitsleistung erhalten werden kann.

1) Trans. Chem. Soc. 1890, Vol. 57, p. 376—393.

2) Application of Dynamics to Chemistry and Physic., p. 263.

Bei einer Lösung von 1 Mol eines Metalles in 100 Atomgewichten Zinn haben wir:

Schmelzpunkt von Zinn $= 231{,}5^0$ C.,
$= 504{,}5^0$ absolut,

$w = 14{,}25$ Cal. (Person),
$= 14{,}25 \times 41{,}6 \times 10^6$ Dynes,

$s = 7{,}29$,

$Sn = 118$ (Atomgewicht des Zinn).

Dann ist das Volum einer Lösung, welche 100 Atomgewichte Zinn enthält $= \frac{100 \times 118}{1000 \, . \, s} = \frac{11{,}8}{s}$ Liter, und die Erstarrungstemperatur kann annähernd $= 500^0$ absolut gesetzt werden. Wir erhalten somit den osmotischen Druck, der durch die Gegenwart eines Molekulargewichtes eines fremden Metalles hervorgerufen wird,

$$p = \frac{\Pi \times 22{,}3 \times 500 \times s}{11{,}8 \times 273} = 3{,}46 \, \Pi \, . \, s,$$

wenn $\Pi = 1013 \times 10^3$ Dynes den Atmosphärendruck bedeutet. Substituiert man diesen Wert in die Formel $t = \frac{T \, . \, p}{w \, . \, s}$, so ergiebt sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung $E = 3^0$ C.[1])

Die eben besprochene Gleichung von J. J. Thomson kann auch auf konzentriertere Lösungen anwendbar gemacht werden, wenn man sich erinnert, dass sich p nicht wie T, sondern wie $T - t$ ändert, und dass das Volum der Lösung grösser ist, als das des ursprünglichen Lösungsmittels.

Es wird dann

$$E = \frac{0{,}0198 \, (T - t)^2}{w} = \frac{p}{w \, . \, s} \, (T - t)$$

und

$$p = s \, . \, w \frac{M}{m} \, . \, \frac{t}{(T - t)},$$

worin $s =$ Dichte der geschmolzenen Lösung, $w =$ latente Schmelzwärme des Lösungsmittels, $M =$ Molekulargewicht des gelösten Körpers, $m =$ Menge des gelösten Körpers auf 100 Teile Lösungsmittel, $t =$ Schmelzpunktserniedrigung und $T =$ Schmelzpunkt des Lösungsmittels in absoluter Temperatur ist.

---

1) Eine genauere Rechnung ergiebt $p = 3{,}5$ und $t = 4{,}14^0$ C., während die van't Hoff'sche Gleichung giebt: $E = 0{,}0198 \frac{T^2}{w} = 3{,}54^0$ C.

Fünftes Kapitel.

Osmotischer Druck und Molekulargewicht der gelösten Stoffe.

Wir haben im dritten Kapitel den Satz kennen gelernt: der osmotische Druck eines gelösten Körpers ist ebenso gross, wie der Druck, welchen derselbe Körper ausüben würde, wenn er bei gleicher Temperatur denselben Raum, wie die Lösung, als Gas einnehmen würde.

Da nun nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Volumen aller Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekulen enthalten, unter diesen Umständen also die Dichten der Gase ihren Molekulargewichten proportional sind, muss das Gleiche auch von Lösungen gelten, welche bei gleicher Temperatur gleichen osmotischen Druck besitzen, also isosmotisch sind.

Der osmotische Druck bietet somit ein Mittel, um die Molekulargrössen der gelösten Stoffe zu erfahren, und wurde thatsächlich zu diesem Zwecke schon oft mit Vorteil verwendet.

Enthält nämlich eine Lösung im Liter c Gramme des gelösten Körpers und besitzt sie den osmotischen Druck p (in Atmosphären), so beträgt ihr Molekulargewicht

$$M = 22{,}41\ (1 + 0{,}00367\ t)\frac{c}{p},$$

denn das Gramm-Molekül eines Körpers — oder wie man gewöhnlich sagt, ein Mol desselben — übt, wenn bei 0° C. in einem Liter eingeschlossen, einen Druck von 22,41 Atm. aus.

Da nun der osmotische Druck nur selten direkt gemessen werden kann, bezieht man die Gleichungen, welche zur Berechnung der Molekulargewichte benutzt werden, meist nicht auf diesen, sondern auf die Dampfspannungserniedrigung, die Siedepunktserhöhung, oder auf die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen.

Letztere Methode ist die bei Legierungen einzig anwendbare, weshalb wir auch nur auf diese näher eingehen wollen.

Bezeichnet man mit E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des betreffenden Lösungsmittels, d. i. die Er-

niedrigung des Schmelzpunktes eines Lösungsmittels, welche durch Auflösung von 1 Mol des Körper in 100 g des Lösungsmittels hervorgerufen wird, mit m aber die Menge des gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel und mit t die Gefrierpunktserniedrigung, so ist das Molekulargewicht des ersteren

$$M = E \frac{m}{t}.$$

Der Wert von E lässt sich aber mit Hilfe der Gaskonstanten R sowie der Schmelztemperatur T_0 in absoluter Zählung und der Schmelzwärme w des Lösungsmittels berechnen nach der Gleichung

$$E = \frac{R \,.\, T_0^2}{100\, w}.$$

Rechnen wir w in Kalorien, so muss auch R in diesem Maasse ausgedrückt werden, und wir erhalten:

$$E = \frac{0{,}01991 \,.\, T_0^2}{w}.$$

Für konzentriertere Lösungen hingegen kann man sich nach Heycock und Neville der Gleichung

$$M = \frac{0{,}0198\, m\, (T - t)^2}{w \,.\, t}$$

bedienen.

Nun hat sich gezeigt, dass die Molekulargrösse des gelösten Stoffes von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration der Lösung abhängig ist. So findet man z. B. das Molekulargewicht der Essigsäure bei ihrer Lösung in Benzol (wenn nicht zu verdünnt) = 120 [entsprechend der Formel $(CH_3\, COOH)_2$], in ätherischer Lösung = 60 (entsprechend $CH_3\, COOH$), während man in wässeriger Lösung ein weit kleineres Molekulargewicht erhält. Sie muss daher im Wasser dissociiert sein. Hiernach lassen sich die Lösungsmittel bezüglich ihrer „dissociierenden Kraft" in eine Reihe ordnen.

Die grösste Dissociationsfähigkeit besitzt das Wasser, an welches sich eine Reihe anderer Stoffe mit geringerer dissociierender Kraft anreihen. Alkohole, Phenole, Ester, Äther und Aceton bewirken nun geringe Dissociation, in ihnen haben die gelösten Stoffe bei nicht zu hoher Konzentration normales Molekulargewicht; Anethol, Azobenzol, Paratoluidin, und noch mehr Benzol, Naphthalin, Diphenylmethan, Diphenyl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthylenbromid u. s. w. zeigen hingegen eine mehr oder

weniger ausgesprochene Neigung, die gelösten Stoffe zu grösseren Molekularkomplexen — namentlich zu Doppelmolekulen — zu vereinigen.

Andererseits wächst bei demselben Lösungsmittel die Dissociation mit der Verdünnung, wie folgende Werte für Lösungen von Chloralhydrat in Eisessig, gelöst zeigen:

m	t	α
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,755	0,31
4,900	1,450	0,25

In vorstehender Tabelle ist m die in 100 g Eisessig gelöste Menge Chloralhydrat in Grammen, t die Gefrierpunktserniedrigung und α der „Dissociationsgrad", d. i. die auf 1 Molekul gelöstes Chloralhydrat entfallende Menge von dissociierenden Molekulen.

Woher diese dissociierende Kraft des Lösungsmittels stammt, wissen wir heute noch nicht; es scheint nur, dass dieselbe mit der Dielektrizitätskonstante wächst. Möglicherweise übt das Lösungsmittel auf den gelösten Körper eine chemische Einwirkung.

Nernst (Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 262) äussert sich hierüber: „Die Beantwortung dieser Frage beansprucht hervorragendes Interesse, war zu erbringen jedoch zur Zeit nicht möglich. Denn es muss betont werden, dass eine etwaige Verbindung der Molekule des Lösungsmittels mit denen des zu geringen Konzentration gelösten Stoffes keine Änderung der gelösten Molekulzahl und daher auch keine des osmotischen Druckes der letzteren zur Folge hat, so dass sie auch nicht in den für die Gefrierpunktserniedrigung u. s. w. erhaltenen Zahlen zum Ausdrucke gelangt".

Dieser Ausspruch bedarf einer Berichtigung, indem allerdings die in derselben Gewichtsmenge des Lösungsmittels vorhandene Zahl der Molekule an gelöstem Stoffe durch eine chemische Verbindung der letzteren mit dem Lösungsmittel nicht geändert wird, hingegen aber hierdurch das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe eine Änderung erleidet, die uns unter gewissen Umständen allerdings berechtigt, eine Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe anzunehmen. Dieser Fall tritt ganz entschieden dann ein, wenn es sich um Lösungen von

Elementen handelt, und wenn das aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleitete Molekulargewicht der gelösten Elemente kleiner wird als das Atomgewicht. Sind die Angaben über Schmelzpunkt und latente Schmelzwärme des Lösungsmittels verlässlich, so bleibt in diesem Falle eben keine andere Wahl, als zu der angedeuteten Annahme zu greifen, wenn wir nicht einen Zerfall der Atome voraussetzen wollen.

So haben wir beispielsweise[1]) für die Legierungen von Zinn mit Blei und mit Wismuth:

Zusammensetzung			Schmelzpunkt °C.	*t*	*m*	*M*	*n*
Sn	*Pb*	*Bi*					
100	—	—	232,7	—	—	—	—
90	10	—	210	22,7	11,11	180,495	0,874
90	—	10	210	22,7	11,11	180,495	0,860

Hierin bedeutet *n* die Anzahl der Atome, aus welchen 1 Molekul durchschnittlich besteht, während die übrigen Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie früher.

Würde man in beiden Fällen eine Verbindung von 1 Atome Zinn mit je 1 Atome Blei oder Wismuth annehmen, so hätte man:

Zusammensetzung			Schmelztemp. in °C.	*t*	*m*	*M*	*n*
Sn	*Pb Sn*	*Bi Sn*					
100	—	—	232,7	—	—	—	—
84,25	15,75	—	210	22,7	18,69	305,4	1,88
84,28	—	15,72	210	22,7	18,65	303,0	1,86

Hingegen ergiebt die Annahme eine Verbindung von 2 Atomen Zinn mit je 1 Atom Blei oder Wismuth:

Zusammensetzung			Schmelztemp. in °C.	*t*	*m*	*M*	*n*
Sn	$PbSn_2$	$BiSn_2$					
100	—	—	232,7	—	—	—	—
78,5	21,5	—	210	22,7	27,51	476,6	3,21
78,56	—	21,44	210	22,7	27,29	473,0	3,18

also Werte, welche vom Standpunkte der theoretischen Chemie ganz möglich sind.

1) H. v. Jüptner, Stahl u. Eisen 1899, Nr. 1.

Würde sich dieses Verhalten durch weitere Untersuchungen bestätigen, so wäre eine plausible Erklärung für die dissociierende Kraft gewisser Lösungsmittel gefunden.

In manchen Fällen lässt sich chemisch nachweisen, dass bei der Abkühlung von Lösungen das Lösungsmittel nicht rein zur Abscheidung gelangt. In diesen Fällen liegt die Annahme einer Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper sehr nahe, doch kann dieses Verhalten auch durch die sogenannten „Adsorptionserscheinungen" erklärt werden.

Schüttelt man nämlich beispielsweise pulverisierte Holzkohle mit einer Jodlösung, so scheidet sich an der Oberfläche der ersteren Jod ab. Die Menge des in dieser Weise „adsorbierten" Jodes hängt vom osmotischen Drucke desselben in der Lösung ab. Die Annahme der Entstehung fester Lösungen ist hier ausgeschlossen, da sich das Adsorptionsgleichgewicht mit einer Schnelligkeit herstellt, die sich bei der Langsamkeit der Diffusionsvorgänge in festen Körpern mit der Entstehung fester Lösungen nicht vereinen lässt.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, lässt sich das Molekulargewicht des gelösten Körpers nur dann mit Sicherheit aus der Gefrierpunktserniedrigung ableiten, wenn der andere Lösungsbestandteil im reinen Zustande zur Abscheidung gelangt.

Ist dies nicht der Fall, so kann man, wie wir eben gesehen haben, manchmal dadurch zu einer Korrektur des Wertes, respektive zu einer richtigeren Ansicht über die Form, in welcher der gelöste Körper in der Lösung vorhanden ist, gelangen, dass man nach der Formel ein unmögliches Molekulargewicht für denselben erhält. Doch müssen derartige Schlussfolgerungen noch durch anderweitige Untersuchungen bestätigt werden, wenn sie als sicher gelten sollen.

Ist die chemische Zusammensetzung des zur Abscheidung gelangenden Lösungsbestandteiles bekannt und bei verdünnten Lösungen konstant, so lässt sich auch der Versuch wagen, die Molekulargewichtsberechnung dadurch zu erzielen, dass man dem Lösungsmittel die Zusammensetzung der zur Ausscheidung gelangenden Lösungskomponente zuteilt und hiernach den Wert von m berechnet. Natürlich müssen dann aber auch die entsprechenden Werte für den Schmelzpunkt und die latente Schmelzwärme in Rechnung gezogen werden.

Sechstes Kapitel.

Gaslösungen.

Alle Flüssigkeiten und auch manche feste Körper besitzen die Fähigkeit, Gase zu lösen. Die Menge des Gases, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen werden kann, hängt sowohl von der Natur des Gases, als von jener der Flüssigkeit ab. Für dasselbe Gas und die nämliche Flüssigkeit ist dieselbe proportional dem Gasdrucke (Henry'sches Gesetz). Nennt man die Menge des Gases, welche in der Volumseinheit des Gases sowohl als der Flüssigkeit enthalten ist, seine (räumliche) Konzentration, so kann man auch sagen, dass für die nämlichen Gase und Flüssigkeiten die Konzentration im Gasraume zu jener im Flüssigkeitsraume auch dann im gleichen Verhältnisse stehe, wenn sich der Druck ändert. Dieses konstante Verhältnis der Konzentrationen nennt man den Löslichkeits-Koëffizienten des Gases.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit — also der Wert seines Löslichkeits-Koëffizienten — nimmt im allgemeinen mit der Temperatur ab.

Gasgemenge lösen sich in Flüssigkeiten so, als ob jeder Gemengteil allein unter seinem Partialdrucke gegenwärtig wäre (Dalton'sches Gesetz).

Alle diese Gesetze gelten — ebenso wie die Gasgesetze — nur annähernd und zwar um so besser, je kleiner die Löslichkeit und je geringer der Druck ist. Bei Gasen jedoch, welche in sehr beträchtlichem Grade (mehrhundertfaches Volum der Flüssigkeit) löslich sind, wächst die aufgenommene Gasmenge gewöhnlich viel langsamer als der Druck, was jedoch meist auf chemische Vorgänge zwischen Lösungsmittel und Gas zurückzuführen ist. Manchmal zeigen sich auch bei niedrigen Temperaturen Abweichungen vom Henry'schen Gesetze, die bei höheren Temperaturen verschwinden.

Beachtenswert ist auch die Erscheinung, dass das Gas aus seiner, bei einem bestimmten Drucke gesättigten Lösung, wenn dieser Druck vermindert wird, keineswegs augenblicklich entweicht. Gaslösungen bleiben aber sehr leicht „übersättigt", und die Entfernung des Gasüberschusses gelingt erst dann, wenn man die Flüssigkeit mit dem unter geringerem Drucke befindlichen

oder noch besser mit einem fremden Gase in möglichst innige Berührung bringt. (Heftiges Schütteln, Einbringen poröser, viel Luft einschliessender pulverförmiger Körper u. s. w.)

Die molekulare Theorie der Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit hat Ostwald in sehr anschaulicher Weise wie folgt, dargestellt:

„Wenn die Molekeln des ersteren auf die Wasseroberfläche treffen, werden sie festgehalten, indem sich zwischen ihnen und den Wassermolekeln eine Wechselwirkung geltend macht. Ist eine gewisse Anzahl von Gasmolekeln aufgenommen, so wird es sich ereignen, dass auch eine in der Flüssigkeit befindliche Gasmolekel sich von der Anziehung derselben befreit und wieder in den Gasraum zurückkehrt. Dies Ereignis tritt um so häufiger ein, je mehr Gasmolekeln sich in der Flüssigkeit befinden, und schliesslich tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem eben so viele Molekeln in die Flüssigkeit eintreten, als deren dieselbe verlassen."

„Ändert sich der Druck, so nimmt die Zahl der auftreffenden Molekeln in demselben Verhältnisse zu oder ab; Gleichgewicht kann daher nur bestehen, wenn auch die Zahl der aus der Flüssigkeit austretenden, oder die Zahl der in der Flüssigkeit aufgelösten Molekeln im gleichen Verhältnisse sich geändert hat. Die gelöste Gasmenge muss also dem Drucke proportional sein."

„Bei Gasgemengen wird sich das Gleichgewicht mit jedem Bestandteil nach Verhältnis der Zahl seiner Molekeln, d. h. seines Teildruckes, unabhängig von den anderen Bestandteilen herstellen, indem die Zahl der aus- und eintretenden Molekeln jedesmal gleich wird. Das ist das Dalton'sche Gesetz."

„Der Einfluss der Temperatur ändert die Zahl der auftreffenden Gasmolekeln, aber in gleichem Sinne auch die der austretenden, so dass sie zunächst ohne Einfluss bliebe. Gleichzeitig wird aber die Beschaffenheit der Flüssigkeit und der Wechselwirkung ihrer Molekeln mit denen des Gases geändert, und zwar letztere mit steigender Temperatur vermindert. Von letzterem Umstande rührt also wesentlich die meist beobachtete Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur her."

Für unsere Zwecke ist noch die Erscheinung von besonderem Interesse, dass die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten durch

die Gegenwart eines gelösten festen Stoffes gewöhnlich vermindert wird. Auch muss noch erwähnt werden, dass sich die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten ausnahmslos unter Wärmeentwickelung vollzieht.

Siebentes Kapitel.

Feste Lösungen.

Wir haben bisher nur flüssige Lösungen in Betracht gezogen. Eine Reihe von Thatsachen zwingt uns jedoch zu der Annahme, dass es auch Lösungen im festen Aggregatzustande gebe.

So ist z. B. Eisen im Stande, Wasserstoff zu absorbieren, ja derselbe kann ersteres sogar durchdringen; Platin oder Palladium absorbieren gleichfalls Wasserstoff in bedeutenden Mengen, und dieses verbreitet sich allmählich durch das ganze Metall. Fester Kohlenstoff vermag in glühendes Eisen einzudringen, ja sogar Porzellantiegel zu durchwandern u. s. w.

Alle diese Erscheinungen lassen sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass auch den festen Stoffen ein Lösungsvermögen zukomme, dass also auch feste Lösungen existieren, und diese Annahme findet eine Bestätigung im Verhalten fester Legierungen bei ihrer Abkühlung von hoher Temperatur.

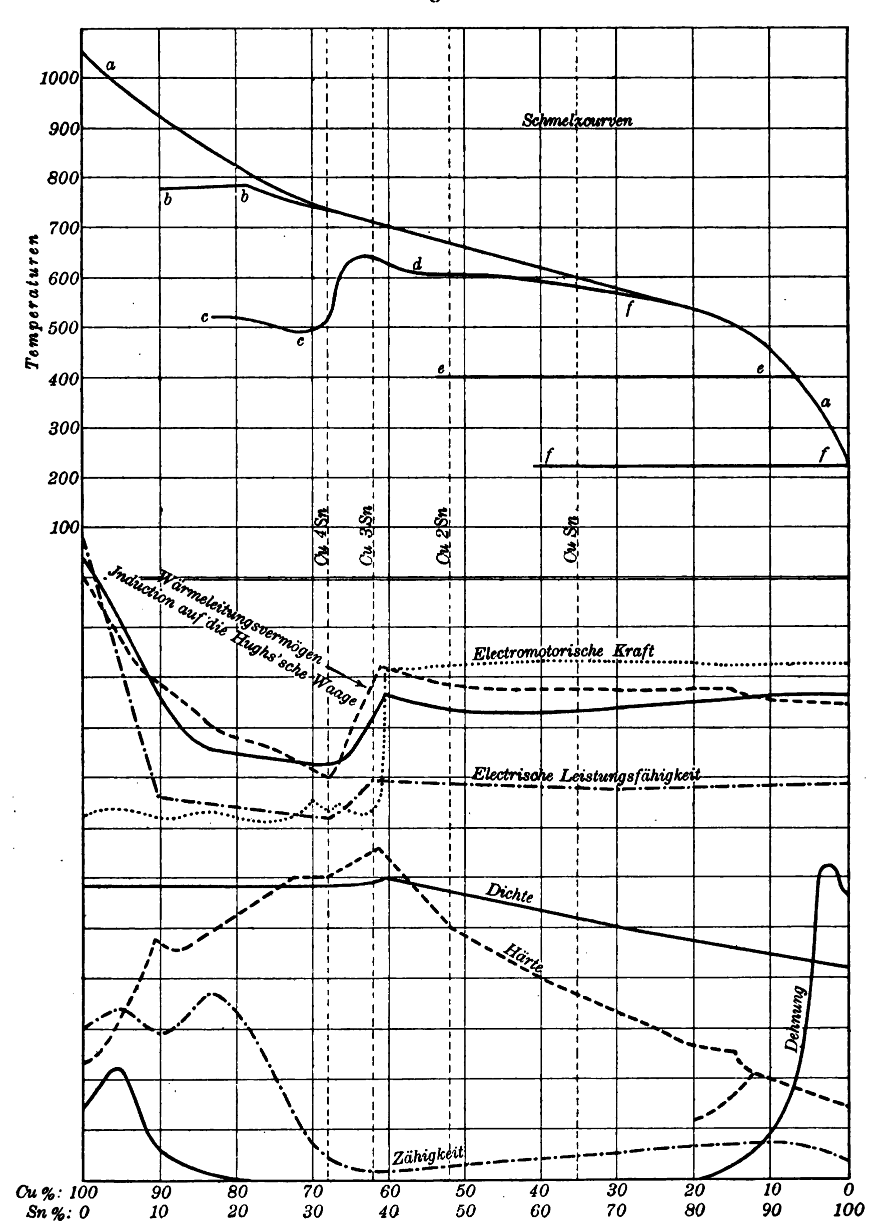
Bei manchen Legierungen tritt nämlich der Fall ein, dass sich auch nach dem völligen Erstarren derselben mit Wärmeentwickelung verbundene kritische Punkte bemerklich machen. Diese kritischen Punkte[1]) liefern aber, wie wir gesehen haben, den Beweis, dass bei den betreffenden Temperaturen im Innern der Legierungen Zustandsänderungen vor sich gehen, welche unter Freiwerden von Energie verlaufen. In vielen Fällen ist es nun gelungen, die Art dieser Zustandsänderungen durch mikroskopische und mikrochemische Untersuchungen nachzuweisen.

Wir wollen als Beispiel die Bronzen wählen, deren Kenntnis zwar heute noch eine ziemlich unvollkommene ist, bei welchen sich aber gerade die Kompliziertheit der Verhältnisse deutlich

---

1) Man hat die Bestimmung der kritischen Punkte von Legierungen, die heute einen wichtigen Zweig der Metalluntersuchungen bilden, mit dem etwas sonderbaren Namen Kryoskopie bezeichnet.

Fig. 17.



1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
Temperaturen
Schmelzcurven
a
b
c
d
e
f
Cu 4Sn
Cu 3Sn
Cu 2Sn
Cu Sn
Wärmeleitungsvermögen
Induction auf die Hughs'sche Waage
Electromotorische Kraft
Electrische Leistungsfähigkeit
Dichte
Härte
Dehnung
Zähigkeit
Cu %: 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
Sn %: 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

vor Augen stellt. Osmond[1]) äussert sich über dieselben mit folgenden Worten:

Die vollständige Schmelzkurve ist durch Stansfield bestimmt worden (Fig. 17). Unterhalb derselben sind einige Kurven verzeichnet, welche die Veränderungen zeigen, die durch die chemische Zusammensetzung und eine Anzahl physikalischer Eigenschaften bedingt werden, so z. B. die elektromotorische Kraft nach Lanne, die elektrische Leitungsfähigkeit nach Lodge, die Wärmeleitungsfähigkeit nach Calvert und Johnson, die Härte nach Martens, die Induktion auf die Hughes'sche Wage nach Roberts-Austen, die Zugfestigkeit und Dehnung nach Thurston. Die Mehrzahl dieser Kurven sind einer Arbeit Stansfield's entnommen. Einige derselben scheinen, abgesehen von vereinzelten Unregelmässigkeiten, auf die Existenz von Verbindungen bestimmter Zusammensetzung, wie $SnCu_3$ und $SnCu_4$ hinzuweisen.

H. Behrens ist durch das Studium der Mikrostruktur zu noch zahlreicheren Verbindungen gelangt, und H. Le Chatelier glaubte durch die rationelle Analyse eine Verbindung $SnCu_3$ isoliert zu haben. Indessen zeigt eine so zusammengesetzte Legierung zwei Recalescenzpunkte. Thatsächlich kann fast jede Schlussfolgerung aus einer Versuchsreihe durch die Schlüsse einer anderen Versuchsreihe widerlegt oder wenigstens in Frage gestellt werden. Wenn man dieses verschiedene Verhalten aufzuklären sucht, so stösst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. — —

Ein einziger Blick auf die Schmelzkurve zeigt die Verwickelung der Frage. Einige Legierungen haben drei bis vier Modifikations-[2]) oder Erstarrungspunkte, deren Lage, ja selbst deren Vorhandensein von der Schnelligkeit des Erkaltens abhängt.

Glücklicherweise kann jetzt die Lösung der Aufgabe als erreichbar betrachtet werden, dank hauptsächlich der mikrographischen Analyse, welche eben so viele Gleichungen, wie Unbekannte liefert, und mit welcher schon Guillemin, Behrens und Charpy so interessante Resultate erzielt haben. Die Lösung ist nur eine Frage der Zeit, der Geduld und der Methode.

---

1) Baumaterialkunde II, S. 69.

2) Kritische Punkte.

Osmond bespricht nun eine Reihe mikrographischer Aufnahmen von Guillemin.

Eine erste Versuchsreihe umfasst Bronzen, die als quadratische Stäbchen von 15 × 15 mm Querschnitt in Formen gegossen wurden und deren Zinngehalt zwischen 9 und 33 % variiert. Alle Photographien sind in 100facher Vergrösserung und es zeigen sich bei stärkerer Vergrösserung keine neuen Einzelheiten. Die Bronze mit 9 % Zinn (Fig. 18, Tafel II) erscheint homogen, wenigstens deutet die Untersuchung darauf hin. Sie hat wahrscheinlich nur einen einzigen Schmelzpunkt, denn gerade bei diesem Zinngehalte hört die Linie *bb* des zweiten Erstarrungspunktes auf der Kurve von Stansfield auf.[1]) Die Bronzen mit 11, 16 und 19 % Zinn (Fig. 19, 20, 21, Tafel II) zeigen in wachsender Proportion einen zweiten Körper, welcher sich um die Krystalle des ersten lagert. Sein Erstarrungspunkt ist wahrscheinlich durch die Linie *bb* des Diagrammes gekennzeichnet.

Bei 33 % Zinn wird die Legierung wieder homogen und besteht aus sich berührenden Polyedern, obwohl sie keineswegs eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung ($SnCu_3$ oder $SnCu_4$) ist (Fig. 22, Tafel II).

Eine Reihe anderer Photographien zeigt den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf eine Bronze von 19 % Zinn.

Eine Probe ist in Sand gegossen und langsam abgekühlt worden (Fig. 23, Tafel II bei 100facher linearer Vergrösserung). Die Krystalle der ersten Erstarrung zeigen besser ausgeprägte Formen, als diejenigen einer ähnlichen Probe, die in eine Metallform abgegossen wurde (Fig. 21, Tafel II). Überdies ist die Füllmasse, die dem zweiten Erstarrungspunkt entspricht, nicht mehr homogen. Sie hat sich in zwei Bestandteile gespalten, deren einer sich durch Oxydation färbt, wie man es auf der stark vergrösserten Photographie (Fig. 24, Tafel II bei 500facher Vergrösserung) erkennen kann.

Eine zweite Probe derselben Legierung ist bei dunkler Rotglut in Wasser von 50° gehärtet worden. Betrachtet man das Gefüge bei 100facher linearer Vergrösserung, so scheint es dasselbe wie oben zu sein (Fig. 25, Tafel II). Aber bei 500facher linearer Vergrösserung sieht man (Fig. 26, Tafel II), dass die Füllmasse,

---

1) Nach neueren Beobachtungen reicht sie jedoch noch bis 5 % Zinn.



Fig. 18.
Bronze mit 9 % Zinn, in (
auf Oxydationsfarbe angel



Fig. 21.
Bronze mit 19 % Zinn, in (
auf Oxydationsfarbe angel



Fig. 24.
Bronze mit 19 % Zinn, in S
Oxydationsfarbe angelasse

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

die dem zweiten Erstarrungspunkte entspricht, sich nicht in zwei Teile gespalten hat. Die durch das Härten verhinderte Veränderung ist wahrscheinlich diejenige, welche der Linie *CC* des Diagrammes entspricht. Die Linie *CC* scheint daher weniger den eigentlichen Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit, als vielmehr die Aussaigerung einer sogenannten festen Lösung anzudeuten.

Offenbar ist die Füllmasse selbst noch eine feste Lösung, die erst bei weiterer langsamer Abkühlung zerfällt.

Dieses Beispiel zeigt die auffallende Analogie, welche zwischen festen und flüssigen Legierungen besteht, und beweist, dass auch manche feste Legierungen thatsächlich als Lösungen betrachtet werden müssen.

Unter diesen Umständen müssen für letztere auch die nämlichen Gesetze bezüglich osmotischen Druckes und der Beziehungen zwischen Ausscheidungstemperatur (Saigerungstemperatur) und Molekulargewicht des gelösten Körpers Geltung haben, wie bei ersteren. Der einzige Unterschied, welcher sich hierbei geltend macht, ist der, dass die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur im allgemeinen nicht der Differenz zwischen dieser und dem Schmelzpunkte des reinen Lösungsmittels entspricht, und dass demzufolge auch für E (molekulare Schmelzpunktserniedrigung) bei den Berechnungen ein anderer Wert einzusetzen ist. Wir werden hierauf später zu sprechen kommen.

Wie wir früher gesehen haben, scheidet sich beim Erkalten einer verdünnten flüssigen Lösung gewöhnlich zuerst das reine Lösungsmittel im festen Zustande ab, und wir haben diesen Fall zur Ermittelung des osmotischen Druckes respektive des Molekulargewichtes des gelösten Körpers benutzt. Hin und wieder kommt es jedoch vor, dass in solchen Fällen nicht reines Lösungsmittel, sondern ein molekulares Gemenge desselben mit dem gelösten Körper auskrystallisiert, was — ausser durch die chemische Untersuchung — auch daran zu erkennen ist, dass die Gefrierpunktserniedrigung kleiner gefunden wird, als sich aus dem Molekulargewichte und dem Gehalte an gelöstem Stoffe berechnen würde. Van't Hoff hat diese auffallende Erscheinung durch die Annahme erklärt, dass das in solchen Fällen auskrystallisierende Gemenge eine feste Lösung sei, und van Bijlert[1]) hat diese

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 343, 1891.

Vermutung durch seine gründlichen Untersuchungen bestätigt. Er fand, dass aus einer Lösung von Tiophen in Benzol eine feste Lösung von etwa $^1/_7$ der Konzentration der flüssigen Lösung ausfriert, dass bei Lösungen von Antimon in Zinn oder von β-Naphthol in Naphthalin sogar eine Gefrierpunktserhöhung eintritt, und dass in diesen Fällen die ausfrierende feste Lösung konzentrierter ist, als die zurückbleibende flüssige.

Bei Lösungen von Gasen in festen Körpern muss offenbar ihr osmotischer Druck dem Gasdrucke gleich sein, so z. B. (nach van 't Hoff) bei der Auflösung von Wasserstoff in Palladium Pd_2H.

Verteilt sich ein Körper mit konstantem Teilungsverhältnisse zwischen einem flüssigen und einem festen Lösungsmittel, so ist der auf gleiche räumliche Konzentration bezogene osmotische Druck in beiden Lösungen gleich, was auch nach van Bijlert für die Lösungen von Tiophen in festem und flüssigem Benzol zutrifft. Wir werden im nächsten Kapitel hierauf nochmals zu sprechen kommen.

Noch auf einen Umstand muss hier hingewiesen werden. Gerade bei festen Lösungen tritt der Fall nicht selten ein, dass innerhalb derselben Ausscheidungen (Aussaigerungen) eintreten, welche also in keiner Beziehung zu dem Übergange vom flüssigen in den festen Zustand stehen können. Da hat nun Victor Rothmund[1]) gezeigt, dass diese Ausscheidungen mit molekularen Zustandsänderungen des Lösungsmittels zusammenhängen. Er untersuchte die Änderung des Umwandlungspunktes eines festen Körpers durch Zusatz eines anderen, darin löslichen. Den von Raoult für flüssige Lösungen aufgestellten Satz, dass die relative Dampfdruckerniedrigung der molekularen Konzentration des gelösten Stoffes gleich ist, zu Grunde legend, kam er zu dem Resultate, dass — wenn für feste Lösungen das Molekulargewicht in beiden Phasen das gleiche ist — die Änderung der Umwandlungstemperatur der Konzentration des gelösten Stoffes proportional verläuft, diese Proportionalität aber nicht mehr besteht, wenn die Molekulargewichte verschieden sind. Die Untersuchung der Umwandlungsprodukte bei verschiedenen Konzentrationen bietet daher ein Mittel, um zu entscheiden, ob das Molekular-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1897, S. 705—720.

gewicht des gelösten Stoffes in beiden Modifikationen das gleiche ist oder nicht. Bei Berechnung des Molekulargewichtes muss aber natürlich statt der latenten Schmelzwärme die latente Umwandlungswärme des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden.

Achtes Kapitel.

Löslichkeit.

Zwischen den Vorgängen bei der Verdampfung einer Flüssigkeit, beziehungsweise der Verflüssigung eines Gases und jenen bei der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, beziehungsweise der Abscheidung eines solchen aus einer Lösung besteht eine tiefgehende Ähnlichkeit.

Bringt man einen festen Körper in eine Flüssigkeit, welche denselben zu lösen vermag, so beginnt sich ersterer — entgegen den Gesetzen der Schwerkraft — in letztere zu verteilen, d. h. er löst sich auf. Der Auflösungsprozess schreitet so lange fort, bis ein von der Natur der beteiligten Stoffe und der Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand eintritt.

Bei der Verdampfung von Flüssigkeiten, die ganz in derselben Weise verläuft, tritt dieses Gleichgewicht dann ein, wenn der Partialdruck des ober der Flüssigkeit befindlichen Dampfes ebenso gross wird, wie die Dampfspannung der Flüssigkeit. Ganz dasselbe gilt für die Auflösung, indem hier das Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn der osmotische Druck des gelösten Körpers denselben Wert erreicht, wie die Lösungsspannung des festen Körpers, welche wieder von der Temperatur und der Natur der in Reaktion tretenden Körper abhängt.

Diese Analogie wird noch auffälliger, wenn man beide Erscheinungen vom Standpunkte der Molekularhypothese aus betrachtet (wobei man ganz zweckmässig auch noch die Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren einbeziehen kann). Bekanntlich müssen wir den Molekeln nicht nur eine gegenseitige Anziehung zuschreiben (die sich selbst im Gaszustande noch fühlbar macht, und beispielsweise in der van der Waals'schen Zustandsgleichung Berücksichtigung findet), sondern auch annehmen, dass dieselben eine recht erhebliche selbständige Bewe-

gung besitzen. Erstere ist von der mittleren Entfernung der Moleküle abhängig und wächst mit Verringerung dieser Entfernung erheblich (nach van der Waals im umgekehrten Verhältnisse der zweiten Potenz des Volums), während letztere von der Temperatur und der Masse der Moleküle abhängt.

Bei einer Flüssigkeit ist der durch die gegenseitige Molekülanziehung bewirkte „innere Druck“ so gross, dass ihn die mittlere lebendige Kraft der Moleküle nicht mehr zu überwinden vermag. Thatsächlich haben aber nicht alle Molekel die gleiche lebendige Kraft, ja dieselbe variiert sogar zwischen ziemlich weiten Grenzen. Treffen nun solche Moleküle, deren kinetische Energie eine genügend grosse ist, gegen die Flüssigkeitsoberfläche, so werden sie den inneren Druck, respektive die Oberflächenspannung, überwinden, aus der Flüssigkeit austreten und sich in dem darüber befindlichen Raume in gleicher Weise wie Gasmoleküle frei bewegen. Die Zahl der Moleküle, welche eine hierzu genügend grosse Energie besitzen, hängt einzig und allein von der Temperatur ab. — Ist der Raum ober der Flüssigkeit unbegrenzt, so entfernen sich die in demselben eintretenden Dampfmolekel immer weiter von der Flüssigkeit, andere folgen und die Verdampfung schreitet ununterbrochen fort. Hierbei muss die Temperatur der Flüssigkeit sinken, denn nur jene Molekel, welche eine genügende lebendige Kraft, also eine genügend hohe Temperatur besitzen, können nach obigem die Flüssigkeitsoberfläche durchbrechen; die in der Flüssigkeit zurückbleibenden Molekel bewegen sich daher langsamer, und haben somit eine niedrigere Temperatur. So erklärt sich die latente Verdampfungswärme.

Ist hingegen der Raum ober der Flüssigkeit begrenzt, so können die Dampfmoleküle nicht entweichen; sie werden gegen die Wände oder andere im Dampfraum enthaltene Molekel prallen, von diesen wieder gegen die Flüssigkeitsoberfläche geworfen werden und wieder ins Innere der Flüssigkeit eintreten. In diesem Falle muss sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand herstellen, und zwar dann, wenn aus der Flüssigkeitsoberfläche eben so viele Dampfmolekel austreten, als wieder gegen dieselbe zurückprallen. Die Zahl der ersteren ist nur von der Temperatur abhängig, während die Zahl der letzteren von der Zahl der in der Volumseinheit enthaltenen Dampfmolekel (räumliche Konzentration) und ihrer Geschwindigkeit (also wieder von der Temperatur) abhängig ist.

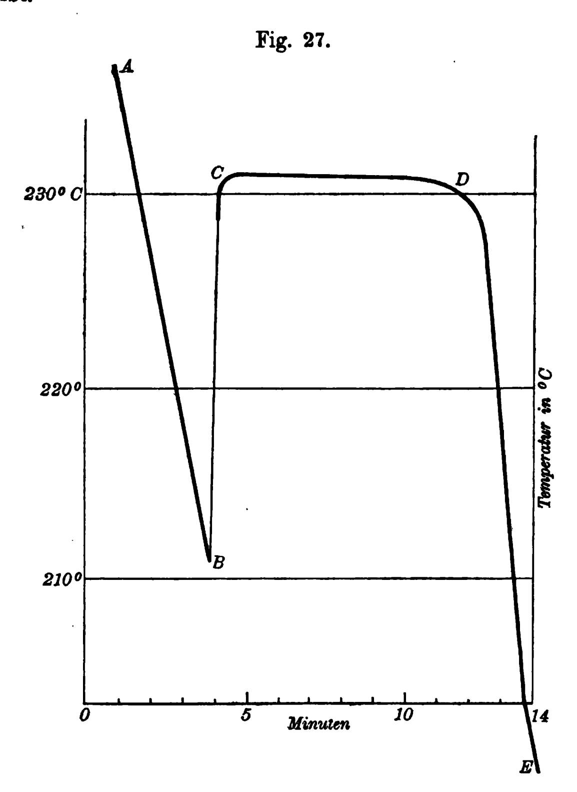
Gehen wir nun zur Betrachtung des Überganges vom festen in den flüssigen Aggregatzustand über, so müssen wir zunächst zwischen amorphen und krystallinischen festen Körpern unterscheiden. Erstere lassen sich in eine Reihe mit den Flüssigkeiten stellen, indem zwischen beiden ein allmählicher Übergang nachzuweisen ist. Je grösser nämlich die innere Reibung einer Flüssigkeit wird, je zäher sie also ist, desto mehr nähert sie sich den amorphen festen Körpern. Umgekehrt aber zeigen amorphe Körper, die nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche ganz unzweifelhaft als feste bezeichnet werden müssen, wie beispielsweise Glas, Eigenschaften, welche sie den zähen Flüssigkeiten an die Seite stellen lassen. Ein langer Glasstab, den man nur an seinen beiden Enden unterstützt, biegt sich allmählich durch und wird krumm; es folgen also seine Teilchen ganz ebenso, wie die einer Flüssigkeit, dem Einflusse der Schwere, nur — infolge der grossen inneren Reibung — weit langsamer. Hiernach liegt es nahe, die amorphen Körper als Flüssigkeiten von grosser Zähigkeit aufzufassen. Diese Annahme findet eine weitere Unterstützung in dem Umstande, dass amorphe Körper auch keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzen, so dass der Übergang vom flüssigen Zustande in den amorphen mit jenem der Gase in Flüssigkeiten bei einem grösseren Drucke, als der kritische ist, verglichen werden kann.

Ganz ein anderes Verhalten zeigen hingegen die krystallinischen Körper. Nicht nur, dass bei diesen im Gegensatze zu Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Körpern eine gesetzmässige Lagerung im Molekel angenommen werden muss, sondern — und dies interessiert uns hier besonders — es erfolgt auch der Übergang vom flüssigen in den krystallinischen Zustand plötzlich, d. h. jedem bestimmten Drucke entspricht auch eine bestimmte Temperatur, bei welcher ein Körper gleichzeitig im flüssigen und im krystallinischen Zustande existieren kann. Der Übergang von ersterem Zustande in den letzteren ist somit jenem eines Dampfes in den flüssigen Zustand unterhalb des kritischen Druckes an die Seite zu stellen.

Die Analogie zwischen beiden Zustandsänderungen geht aber noch weiter. Lässt man eine Flüssigkeit, welche beim Erstarren krystallinisch wird, langsam erkalten, so tritt gewöhnlich beim normalen Erstarrungspunkte keine Krystallbildung auf, sondern

die Flüssigkeit wird immer zäher und nähert sich dem amorphen festen Zustande. Bringt man sie jedoch mit einem noch so kleinen Stückchen desselben Körpers im krystallisierten Zustande in Berührung, so erstarrt sie sofort krystallinisch, wobei die Temperatur infolge der frei werdenden latenten Schmelzwärme bis zum Schmelzpunkte steigt.[1]) Ist hiergegen von Anfang an krystallisierte Substanz vorhanden, so tritt keine Überkaltung ein, sondern die Masse erstarrt bei ihrem Schmelzpunkte krystallinisch und die Temperatur bleibt so lange konstant, bis die ganze Masse erstarrt ist.

Fig. 27.



Ganz ebenso lassen sich auch Dämpfe überkalten, sie kondensieren sich aber sofort, wenn auch nur eine geringe Menge

1) Siehe die Kühlungskurve von Zinn in Fig. 27 nach den Beobachtungen von Roberts-Austen.

des kondensierten Dampfes zugegen ist. Während sich aber Flüssigkeiten — so lange kein Dampf zugegen ist — auch überhitzen lassen, ohne dass Dampfbildung eintritt, ist dies bei krystallinischen festen Körpern nicht möglich.

Eine weitere Ähnlichkeit zwischen den Vorgängen des Verdampfens und Schmelzens ist die Abhängigkeit des Schmelz- wie des Verdampfungspunktes vom Drucke. Beide Umwandlungstemperaturen steigen mit wachsendem Drucke, wenn das Volum des bei höherer Temperatur stabilen Zustandes grösser ist, als das des bei niederer Temperatur stabilen (was bei Dämpfen immer der Fall ist), während sie im Gegenfalle sinken.

Die Erklärung dieser Erscheinungen vom Standpunkte der Molekularhypothese hat Ostwald in sehr anschaulicher Weise mit folgenden Worten gegeben:

In einer Flüssigkeit bewegen sich die Molekule unregelmässig durcheinander und nehmen jede Lage zu einander ein. Keine Lage ist bevorzugt. Ein in die Flüssigkeit gebrachtes Krystall derselben Substanz wird, wenn die Temperatur über dem Schmelzpunkte liegt, sich verflüssigen, denn die lebendige Kraft der Molekularbewegung ist grösser, als die zur Lostrennung aus dem Krystallverbande erforderliche Arbeit.

Ist die Temperatur gerade bei dem Schmelzpunkte, so halten sich beide Grössen das Gleichgewicht. Es lösen sich vom Krystalle in einer gegebenen Zeit ebensoviele Molekel los, als neue eintreten, so dass im allgemeinen seine Grösse unverändert bleibt.

Ist die Temperatur endlich niedriger, so lösen sich in derselben Zeit weniger Molekel aus dem Krystallverbande, als demselben zutreten; der Krystall wächst.

Lässt man aber die Flüssigkeit ausser Berührung mit dem Krystall erkalten, so ist ein Anstoss zur gesetzmässigen Anordnung der Molekel nicht gegeben und es tritt „Überkaltung" ein. Die lebendige Kraft der Molekel nimmt ab, sie nähern sich mehr und mehr, und nun kann es eintreten, dass, unter den vielen Zusammenstössen der Molekel, sich auch einer ereignet, bei welchem dieselben gerade in die regelmässige und besonders stabile Lage geraten, welche die krystallinische Beschaffenheit bedingt. Dann sind die Umstände gegeben, unter welchen die Flüssigkeit freiwillig krystallisiert; an dem gebildeten Krystallkeim lagern sich alsbald die Molekule gesetzmässig an, indem diejenigen festgehalten

werden, welche in passender Weise auftreffen, bis durch die hierbei bewirkte Temperaturerhöhung der Schmelzpunkt erreicht wird, bei welchem gleich viel Molekel in den Krystall ein- und aus demselben heraustreten.

Wird in die überkaltete Flüssigkeit, bevor freiwillige Krystallisation eintritt, ein Krystall gebracht, so findet an ihm alsbald der oben geschilderte Vorgang statt; entfernt man ihn wieder, so ist kein Anlass zur Ausscheidung mehr vorhanden.

Die Möglichkeit der Überkaltung wird hiernach offenbar davon abhängen, wie leicht die Molekel durch Zufall in die regelmässige Lage geraten können. Es werden sich daher leichtflüssige Flüssigkeiten viel weniger leicht überkalten lassen als zähflüssige, und bei einer und derselben Flüssigkeit tritt Krystallisation umso leichter ein, je grösser ihre Menge ist. Denn, da für letztere genügt, dass an irgend einer Stelle die erforderliche Molekularanordnung sich herstellt, so wird die Wahrscheinlichkeit dazu offenbar in demselben Masse wachsen, wie die Gesamtzahl der Molekel, d. h. wie die Menge der überkalteten Flüssigkeit.[1])

Der Vorgang der Lösung eines festen Körpers, respektive der Abscheidung eines solchen aus einer Lösung bildet eine weitere Analogie. Bedenkt man, dass dem gelösten Körper ein, dem Gasdrucke entsprechender, osmotischer Druck zukommt, und legt man dem zu lösenden festen Körper eine gewisse, von der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit und jener der festen Körper abhängige „Lösungsspannung“ bei, so tritt Gleichgewicht ein, d. h. die Lösung ist gesättigt, wenn der osmotische Druck denselben Wert erreicht hat, wie die Lösungsspannung. Die übersättigten Lösungen sind dann in eine Parallele mit der überkalteten Flüssigkeit zu stellen.

Die Erklärung der hierbei stattfindenden Vorgänge auf Grund der Molekulartheorie ist ganz die nämliche, wie beim Schmelzen und Erstarren, weshalb wir auch hier Ostwald citieren wollen.

Bei der Berührung eines löslichen Stoffes mit seinem Lösungsmittel wird seinen Molekeln die Möglichkeit freier Bewegung gegeben; sie treten in das Lösungsmittel über, und zwar so lange, bis in derselben Zeit gleich viel Molekel den festen Körper ver-

1) Die Grösse der möglichen Überkaltung ist also für einen und denselben Körper verschieden, und hängt von der Zahl der vorhandenen Moleküle ab.

lassen, als von ihm aufgenommen werden. Dies hängt offenbar von der in der Volumseinheit der Lösung enthaltenen Zahl der Molekel, d. h. von der Konzentration ab. Kommt der feste Körper mit einer Lösung von grösserer Konzentration in Berührung, so werden vom ersteren mehr Molekel festgehalten, als ausgesandt werden; die Flüssigkeit ist „übersättigt" und der Krystall wächst.[1]) Entfernt man ihn, so hört die Ursache der Ausscheidung auf und die Flüssigkeit bleibt „übersättigt". Die freiwillige Krystallisation einer übersättigten Lösung hängt von denselben Bedingungen ab, wie die einer überkalteten Schmelze.

Natürlich muss für feste Lösungen genau dasselbe gelten, wie für flüssige, und wir müssen somit auch diesen eine ziemliche Beweglichkeit der Moleküle zuschreiben.

Nach dem früher gesagten ist die Lösungsspannung (oder Lösungstension) eines festen Körpers gegenüber einem Lösungsmittel so gross, wie der osmotische Druck desselben in seiner gesättigten Lösung. Die Abhängigkeit der Lösungstension von der Temperatur ergiebt sich nach van't Hoff aus der Gleichung:

$$L = T \frac{dP}{dT} (V - v')$$

worin L die Wärmemenge bedeutet, welche absorbiert wird, wenn ein Mol des festen Körpers bei konstant gehaltenem osmotischem Drucke der bei der Temperatur T gesättigten Lösung gelöst wird. V ist das Volum eines Mol des gelösten Körpers in der gesättigten Lösung, v' aber dasselbe vor seiner Auflösung.

Wir haben bisher die Löslichkeit eines festen Körpers in einem Lösungsmittel besprochen; es bleibt uns noch das Ver-

1) Der Begriff „übersättigt" bezieht sich jedoch nur auf einen ganz bestimmten festen Körper. Hat man z. B. eine Lösung von Natriumsulfat auf niedere Temperatur abgekühlt, so kann aus derselben sowohl $Na_2SO_4 + 7H_2O$, als $Na_2SO_4 + 10H_2O$ abgeschieden werden. Da nun ersteres Salz weit löslicher ist als das zweite, so muss sich offenbar eine Lösung herstellen lassen, welche bei Berührung mit festem $Na_2SO_4 + 10H_2O$ sofort krystallisiert, in Beziehung auf dieses Salz also übersättigt ist, während sie von dem Salze $Na_2SO_4 + 7H_2O$ noch kleine Mengen aufzulösen vermag, also in Beziehung auf dieses Salz noch nicht gesättigt ist. Dieselbe Lösung kann aber bei weiterer Abkühlung für beide Salze übersättigt sein.

halten von mehreren festen Körpern gegen ein und dasselbe Lösungsmittel, sowie das Verhalten eines festen Körpers gegen mehrere Lösungsmittel zu betrachten.

Das Verhalten mehrerer gleichzeitig anwesender fester Körper gegen ein und dasselbe Lösungsmittel kann ein verschiedenes sein.

Manche Körper geben, wenn sie gleichzeitig mit einem Lösungsmittel in Berührung kommen, bei einer gegebenen Temperatur eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung, wobei es gleichgiltig ist, in welchen relativen Mengen die Körper zugesetzt werden, wenn sie nur im Überschusse vorhanden sind. Beispiele hierfür bilden die Nitrate und Chloride der Alkalimetalle und des Ammoniak, ferner Ammonium- und Baryum-Chlorid, Natrium- und Kupferchlorid, Kalium- und Blei-Nitrat, Natrium- und Kupfer-Sulfat.

Bei anderen hingegen erhält man je nach der relativen Menge der zu lösenden Körper ganz verschiedene konzentrierte Lösungen. Solche Körper geben miteinander entweder bestimmte Verbindungen (Doppelsalze) oder sie sind isomorph. Beide Gruppen verhalten sich, wie Ostwald gezeigt hat, verschieden: Löst man in der Lösung eines Doppelsalzes eines der beiden konstituierenden Salze durch Erwärmen auf, und lässt krystallisieren, so findet man in der nachbleibenden Lösung den anderen Bestandteil vermindert. Wiederholt man das Verfahren, so erhält man schliesslich eine Lösung von konstanter Zusammensetzung, in der ein letzter Teil des Salzes sich nicht verdrängen lässt. Ebenso geht es beim Zusatz des anderen Bestandteiles. Statt der einen Lösung, welche die Körpergruppen der ersten Art liefern, erhält man also zwei Grenzlösungen von konstanter Zusammensetzung, nebst Lösungen in allen dazwischen liegenden Verhältnissen.

Isomorphe Salze verdrängen sich gegenseitig im allgemeinen vollständig, wenn man die Lösung wiederholt mit einem Überschuss eines der beiden Salze in der Wärme behandelt und krystallisieren lässt.

Bei der ersten Gruppe stellt sich für jeden einzelnen gelösten Stoff das Gleichgewicht zwischen osmotischem Drucke und Lösungstension her, und es muss daher jeder bestimmten Temperatur eine einzige bestimmte Zusammensetzung der Lösung entsprechen. Bei Stoffen, welche miteinander Verbindungen eingehen, stellt sich

das Gleichgewicht zwischen der möglichen Verbindung und dem im Überschusse vorhandenen Stoffe her; es muss daher zwei stabile Gleichgewichtszustände geben, welche den drei Fällen entsprechen, dass entweder der eine oder der andere, oder keiner der löslichen Stoffe im Überschusse vorhanden ist. Bei isomorphen Stoffen endlich entspricht jeder beliebigen Zusammensetzung des ungelösten Stoffgemenges ein eigener Gleichgewichtszustand, also auch eine bestimmte Zusammensetzung der konzentrierten Lösung.

Für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, die sich gegenseitig ineinander nur wenig lösen, gelten folgende Gesetze, wobei wir unter „Teilungs-Koeffizienten" das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen verstehen wollen, mit welchem derselbe in beiden Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtes verteilt ist:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungs-Koeffizient bei gegebener Temperatur konstant;[1])
2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekulgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären;
3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissociation begriffen, so gilt Satz (1) für jede der bei der Dissociation entstehenden Molekülgattungen.

Neuntes Kapitel.

Diffusion.

Es wurde schon einmal betont, dass ein fester Körper, wenn er in Lösung geht, sich entgegen der Schwerkraft in der Lösung gleichmässig verteilt; das gleiche geschieht auch, wenn zwei Lösungen verschiedener Konzentration miteinander in Berührung treten, und man kann allgemein sagen, dass der gelöste Stoff von Orten höherer Konzentration zu solchem niederer Konzentration wandert. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Diffusion".

---

1) Bei gleicher räumlicher Konzentration ist also der osmotische Druck in beiden Lösungen gleich gross.

Die treibende Kraft, welche die Diffusion bewirkt, ist offenbar der osmotische Druck, und die Vorgänge selbst entsprechen genau jenen, welche bei Gasen erfolgen, wenn Dichtigkeitsverschiedenheiten in denselben zum Ausgleiche kommen. Der einzige Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Erscheinungen obwaltet, ist die Geschwindigkeit, mit welcher sie sich vollziehen, die bei Lösungen eine ungleich langsamere ist, als bei Gasen, weil die Reibungswiderstände in ersteren bedeutend grösser sind.

Da nun die Unterschiede im osmotischen Drucke dem Konzentrationsdrucke proportional sind, müssen es auch die Diffusionsgeschwindigkeiten sein (Fick'sches Gesetz). Die Menge des gelösten Stoffes, welche bei einer bestimmten Temperatur in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 passiert, wenn das Konzentrationsgefälle zwischen zwei in der Entfernung 1 von einander abstehenden Querschnitten = 1 gesetzt wird, nennt man den „Diffusions-Koeffizienten". Er hängt von der Natur (des Lösungsmittels und) des gelösten Stoffes ab, und wächst mit der Temperatur. (Er ändert sich aber anscheinend auch mit der Konzentration.)

Ist der Diffusions-Koeffizient bekannt, so lässt sich — da ja auch der osmotische Druck bekannt ist — der Reibungswiderstand K berechnen nach der Formel[1])

$$K = \frac{1{,}99}{D} \times 10^9 \, (1 + 0{,}00367\, t).$$

So findet man z. B., dass zur Verschiebung von 1 Mol Rohrzucker (342 g) in seiner wässerigen Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde bei 18° C. ein Zug von 4700000000 kg erforderlich ist.

Aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe und der (der kinetischen Gastheorie entsprechenden) mittleren Geschwindigkeit ihrer Moleküle, u, leitet Riecke die Grösse ihrer mittleren freien Weglänge (in Millimetern) ab, und findet:

$$L = \frac{3\,D}{8{,}64 \times 10^4 u}.$$

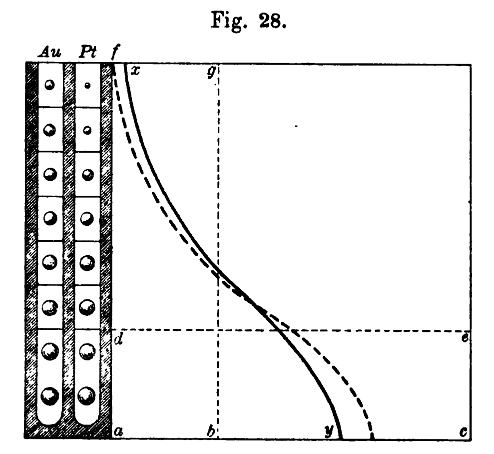
Ähnliche Diffusionserscheinungen treten nun auch in Metalllegierungen auf, und wir wollen schon hier einige dieser Er-

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 613 (1888).

scheinungen betrachten, obwohl dieselben — soweit sie das Eisen betreffen — später noch eingehender zu behandeln sein werden.

Schon oft ist die Frage aufgeworfen worden, wie es komme, dass beim Zusammenschmelzen von zwei Metallen oder beim Hinzufügen eines neuen Metalles zu einer aus zwei oder mehreren Metallen bestehenden Schmelze, nach dem Erstarren eine gleichförmige Masse resultiert. Setzt man beispielsweise zu 10 t geschmolzenem Eisen in einen Konverter einige Kilogramm Ferromangan, so erhält man schliesslich Ingots von ziemlich gleichförmiger Zusammensetzung. Saigerungserscheinungen können zwar die gleichförmige Verteilung der Elemente in jedem einzelnen Ingot bis zu einem gewissen Grade stören; aber ein Ingot wird nahezu denselben Mangangehalt besitzen, wie der andere. Die mechanische

Fig. 28.



Bewegung der flüssigen Masse im Konverter kann nicht die einzige Ursache dieser Gleichförmigkeit sein, sondern wir sind genötigt, den einzelnen Metallmolekeln eine gewisse Beweglichkeit zuzuschreiben. Dies gilt für viele Legierungen, und es wird für das Studium dieser Molekularbewegungen am zweckmässigsten sein, solche Legierungen auszuwählen, bei welcher keine Störungen in der gleichmässigen Vertheilung durch Saigerungserscheinungen auftreten. Wie nun Graham gezeigt hat, steigt diese Molekularbeweglichkeit bei Salzlösungen ganz bedeutend mit wachsender Temperatur; es ist somit bei derartigen Studien auf die Temperatur, bei welcher die Diffusion stattfindet, besonders zu achten.

Roberts-Austen[1]) hat nun über diesen Gegenstand eine Reihe von interessanten Studien durchgeführt, welche hier kurz mitgeteilt werden mögen. Er brachte die verschiedenen Metalle, deren Diffusion er studierte, auf den Boden einer Röhre, und füllte dieselbe mit geschmolzenem Blei (beide Röhren wurden nebeneinander durch 24 Stunden auf 500° C. erhitzt). Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 28 dargestellt. Die mit *Au* und *Pt* bezeichneten Streifen zeigen die wirklichen Abmessungen der beiden Bleicylinder. Die in denselben eingezeichneten Kreise versinnbilden die Menge von Gold oder Platin, welche in den verschiedenen Schnitten der Bleicylinder nach dem Erstarren gefunden worden waren. Die anschliessenden Kurven beziehen sich auf den bei der Diffusion zurückgelegten Weg als Ordinaten und die Konzentration als Abscissen.

Eine Übersicht über sämtliche erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle:

Differendierendes Metall	Lösungsmetall	Temperatur in °C.	Relative Diffundierbarkeit in 24 Stunden
Gold	Blei	492°	3,00
„	„	492°	3,07
Platin	„	492°	1,69
„	„	492°	1,69
Gold	„	550°	3,18
Rhodium	„	550°	3,03
Gold	„	555°	3,19
„	Wismut	555°	4,52
„	Zinn	555°	4,65
Silber	„	555°	4,14
Blei	„	555°	3,18

Man sieht, dass Gold in Wismut und Zinn weit rascher diffundiert, als in dem schwereren Blei.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass nicht allein in geschmolzenen, sondern auch in festen Metallen eine messbare Diffusion auftritt. Es ist gewiss bemerkenswert, dass Gold, wenn es unter einem 3 Zoll hohen Bleicylinder plaziert, und dieser nur auf 200° C., also weit unter seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, innerhalb dreier Tage in beträchtlichen Mengen bis an die Spitze

1) Phil. Trans. Roy. Soc. 1896, CLXXXVII A., p. 383.

des Cylinders diffundiert. Selbst wenn das Blei nur auf 100° erwärmt wird, diffundiert das Gold in messbarer Menge, wenn auch 100000 mal weniger, als in flüssigem Blei.

Das Diffusionsvermögen eines Metalles in einem anderen ist also eine ebenso messbare Eigenschaft, wie das elektrische Leitungsvermögen. Die Zahlen der letzten Rubrik obiger Tabelle geben die Anzahl Grane der diffundierenden Metalle an, welche in 24 Stunden durch einen Quadratcentimeter Röhrenquerschnitt diffundieren, wenn der Unterschied im Gehalte der resultierenden Legierung auf 1 cm Längendistanz 1 Gran per 1 cm^3 beträgt. Durch Multiplikation dieser Zahlen mit $\frac{15{,}43}{24 \times 60 \times 60} = 0{,}000178$ erhält man hieraus den Diffusions-Koeffizienten.

Bezüglich der Diffusion fester Körper ineinander muss erwähnt werden, dass dieselbe in der Industrie schon lange bekannt und benützt ist. Hierher gehört beispielsweise das Eindringen von Kohlenstoff in festes Eisen beim Cementationsprozesse.

Zehntes Kapitel.

Elektrisches Leitungsvermögen; Konstitution der Elektrolyten und der Metalle.

Bezüglich des elektrischen Leitungsvermögens lassen sich Elektrolyten und Metalle scharf von einander unterscheiden. Bei ersteren beruht die Leitung des elektrischen Stromes auf einem Transport von Materie, bei letzteren ist dies nicht der Fall.

Reines Chlorwasserstoffgas leitet den elektrischen Strom ebensowenig, wie reines Wasser; eine wässerige Lösung von Salzsäure leitet denselben hingegen sehr gut. Hierbei scheidet sich an jenem Pole, wo die positive Elektrizität eintritt (der Anode) freies Chlor, dort wo sie austritt (an der Kathode) aber freier Wasserstoff ab. Dies kann nur der Fall sein, wenn in der Lösung das Chlor nach der einen, der Wasserstoff aber nach der entgegengesetzten Richtung wandert, und die einfachste Erklärung hierfür bildet die Annahme, dass der Elektrolyt aus polar verschiedenen Teilen, also aus elektrisch positiv und negativ geladenen Molekülen (man hat sie Ionen genannt) besteht. Der galvanische Strom ent-

steht dann dadurch, dass die positiv geladenen Ionen (Kationen) in der Richtung des positiven, die negativ geladenen (Anionen) in jener des negativen Stromes wandern.

Diese Annahme findet eine wesentliche Bestätigung durch die schon früher erwähnte Beobachtung, dass der osmotische Druck von gelösten Körpern häufig (namentlich in wässerigen Lösungen) grösser ist, als aus dem der chemischen Formel entsprechenden Molekulargewichte folgen würde, was den Beweis liefert, dass thatsächlich in derartigen Lösungen eine teilweise (mehr oder weniger vollständige) Dissociation der gelösten Körper Platz greift. Hierzu kommt noch, dass gerade diejenigen Stoffe, und nur diese, welche in wässeriger Lösung den galvanischen Strom zu leiten vermögen, unter einem höheren osmotischen Drucke stehen, als er sich aus dem Molekulargewichte im Gaszustande berechnet, dass das elektrolytische Leitungsvermögen mit dem, aus dem osmotischen Drucke berechneten Dissociationsgrade wächst, und dass dieselben Stoffe, welche in wässeriger Lösung gute Leiter sind, in anderen Lösungsmitteln gelöst, mit dem Verschwinden des abnormen osmotischen Druckes auch die Leitungsfähigkeit einbüssen.

Nach unserer Annahme zerfällt also eine wässerige Lösung von Salzsäure nach der Gleichung

$$HCl = \overset{+}{H} + \overline{Cl}$$

oder eine wässerige Natriumsulfatlösung in

$$Na_2\,SO_4 = \overset{+}{Na} + \overset{+}{Na} + \overline{\overline{SO_4}}.$$

Helmholtz nimmt zweierlei massenlose elektrische Elementarteilchen $\oplus$ und $\ominus$ an (positive und negative Elektrons), von denen sich gleichartige abstossen, ungleichartige aber anziehen. Hiernach hätten wir die freien Ionen als Elektron-Verbindungen aufzufassen. Wir hätten also im ersten Falle

$$H\oplus + Cl\ominus,$$

im zweiten Falle aber

$$Na\oplus + Na\oplus + SO_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{\ominus}{\ominus}.$$

Ganz anders liegt der Fall bei Metallen. Hier ist die Leitungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel weit grösser als die der bestleitenden Elektrolyte, ja nach neueren Be-

obachtungen scheint es, als ob die metallische Leitung in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur (wo die elektrolytische Leitung unmerklich wird) ganz ungeheuer grosse Werte anzunehmen vermöge, bei hohen Temperaturen aber (wo im Gegenteile die elektrolytische Leitung eine ganz vorzügliche ist) allmählich verschwinden würde. Überdies besteht zwischen der Leitungsfähigkeit von Elektrolyten und Metallen, wie schon erwähnt, der Kardinalunterschied, dass erstere auf dem Transporte von Massen beruht, während bei letzterer ein solcher nicht nachweisbar ist.

Man neigt heute zu der Ansicht, dass in den Metallen elektrische Teilchen vorhanden sind, die (im Gegensatze zu den Ionen) keine Masse besitzen, und deren Wanderung die Leitung des elektrischen Stromes bewirkt. Bei der ausgezeichneten Leitungsfähigkeit, welche viele Metalle besitzen, liegt die Vermutung nahe, dass die Anzahl solcher Teilchen eine sehr grosse sei, und diese Annahme findet darin eine Unterstützung, dass die Materie im metallischen Zustande eine grosse Dichte besitzt, d. h. dass durch die zahlreichen elektrischen Teilchen eine starke Elektrostriktion hervorgerufen wird. Unter der Annahme masseloser elektrischer Atome hätten wir demnach die Metalle als Lösungen von elektrischer Materie (Äther?) aufzufassen, in welchen die Dissociation

$$\oplus\ominus = \oplus + \ominus$$

erhebliche Beträge angenommen hat. Eine Stütze dieser Ansicht könnte vielleicht in der ausserordentlichen Leitungsfähigkeit der Metalle gefunden werden, welche der erhöhten Leitungsfähigkeit der Gase im Dissociationszustande analog ist.

Nach C. Liebenow[1]) verspricht die elektrische Leitungsfähigkeit von Legierungen wichtige Aufschlüsse über ihre Konstitution zu geben. Die Grundzüge seiner Theorie sind folgende:

Die nach der Mischungsrechnung aus der Leitungsfähigkeit der Bestandteile berechnete Leitungsfähigkeit einer Legierung wird im allgemeinen grösser ausfallen, als die thatsächlich beobachtete, weil der galvanische Strom zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Legierung thermo-elektrische Gegenströme erzeugen wird.

1) Zeitschr. f. Elektro-Chemie 1897, 4, S. 201, separat erschienen unter dem Titel: „Der elektrische Widerstand der Metalle“, Halle 1898.

Wir können uns nämlich die Legierungen einfachheitshalber aus dünnen, abwechselnd aneinander gelagerten Plättchen ihrer Komponenten aufgebaut denken. Geht nun ein elektrischer Strom durch dieselben, so werden an den Berührungsstellen Pelletier-Effekte auftreten, d. h. dieselben werden abwechselnd erwärmt, respektive abgekühlt werden. Die Legierung stellt dann eine Thermosäule dar, deren elektromotorische Kraft dem Strome entgegenwirkt. Es ist überdies klar, dass dieser Gegenstrom der Stromstärke proportional sein muss, so dass hierdurch der Leitungswiderstand der Legierung vergrössert erscheint.

Somit ergiebt sich für den spezifischen Leitungswiderstand einer Metall-Legierung der Ausdruck

$$C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t),$$

in welchem A_0 den wirklichen Widerstand bei 0° (der sich nach der Mischungsregel berechnet), B_0 die thermo-elektrische Gegenkraft und C_0 den thatsächlich beobachteten Leitungswiderstand bedeutet. α, β und γ sind Temperatur-Koeffizienten.

Für die meisten reinen Metalle betragen nun die Temperatur-Koeffizienten 0,004 (annähernd gleich dem Ausdehnungs-Koeffizienten der Gase 0.003663), d. h. der Leitungswiderstand der meisten reinen Metalle wächst der absoluten Temperatur proportional. Andererseits ändern sich die thermo-elektrischen Gegenkräfte mit der Temperatur nur wenig, so dass man in erster Annäherung

$$\beta = 0$$

setzen kann.

Hieraus zieht nun Liebenow folgende Schlüsse:

1. Im allgemeinen wird (wenn B_0 einen beträchtlichen Wert besitzt, der spezifische Widerstand einer Legierung bedeutend grösser sein, als der aus den Komponenten berechnete; hingegen wird der Temperatur-Koeffizient bedeutend kleiner ausfallen, als der der reinen Metalle.
2. Bei thermo-elektrisch indifferenten Metallen hingegen ist B_0 klein, und hier ist der spezifische Widerstand aus den Komponenten berechenbar; der Temperatur-Koeffizient solcher Legierungen ist eben so gross, wie der der reinen Metalle.

3. Bildet sich bei der Vermischung der Metalle eine Verbindung, und wählt man das Mengenverhältnis ihrer Komponenten so, dass es ihrer Zusammensetzung entspricht, so muss B_0 verschwinden und der Temperatur-Koeffizient gleich dem der reinen Metalle werden. Ein Überschuss jeder der beiden Komponenten verursacht dann also, dass B_0 einen merklichen Wert erhält, womit gleichzeitig ein Fallen des Temperatur-Koeffizienten verbunden sein muss.

Die Kurven der Leitungswiderstände von Metall-Legierungen (bezogen auf die Widerstände als Ordinaten und die volum-prozentische Zusammensetzung als Abscissen) sind Parabeln, deren Achsen mit den Ordinaten parallel laufen; die Widerstände wachsen daher von den reinen Metallen angefangen, bis zum Punkte gleicher Volumprozente, während die Temperatur-Koeffizienten den entgegengesetzten Verlauf zeigen.

Aus dem auffallend kleinen Temperatur-Koeffizienten des flüssigen Quecksilbers zog Liebenow[1]) den höchst interessanten Schluss, dass auch dieses eine Legierung darstelle, die aus den einatomigen Molekülen des Quecksilberdampfes und aus den mehratomigen des festen Quecksilbers bestehe. Diese Annahme findet eine wesentliche Unterstützung in der von W. von Siemens entdeckten Thatsache, dass geringe metallische Zusätze (unter 1%) zum Quecksilber dessen Leitungsfähigkeit vermehren, grössere aber dieselbe vermindern, ferner im Verhältnisse der Temperatur-Koeffizienten des flüssigen und des festen Quecksilbers zu ihren Widerständen, in der Abnahme des Temperatur-Koeffizienten des flüssigen Quecksilbers mit sinkender Temperatur, sowie in der von Grunmach entdeckten Möglichkeit, festes Quecksilber von grösserem Widerstande und mit kleinerem Temperatur-Koeffizienten zu erhalten, als demselben unter gewöhnlichen Umständen zukommt.

Mit der elektrischen Leitungsfähigkeit der Metalle steht ihre Undurchsichtigkeit in engem Zusammenhange. Nernst sagt darüber: „Wir kennen keine nichtmetallischen Substanzen, die erst in so dünnen Schichten durchscheinend werden, wie die Metalle. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie ist die

1) Zeitschr. f. Elektro-Chemie 1898, 4, S. 515.

optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, dass im Gegensatze zur elektrolytischen Leitfähigkeit, woselbst die Elektrizität nur gleichzeitig mit Materie sich verschieben kann, also merkliche Trägheit besitzt, die Metalle auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, sich als gute Leiter verhalten."

Elftes Kapitel.

Thermische Ausdehnung.

H. Le Chatelier fand,[1]) dass die Maxima der Schmelzpunktskurven metallischer Legierungen nicht in allen Fällen mit jener Zusammensetzung der Legierungen zusammenfallen, welche der bestimmten chemischen Verbindung entspricht, der die fraglichen Maxima zugeschrieben werden. Van der Waals,[2]) der diese Beobachtung bestätigt, geht von der Gibbs'schen Phasenregel aus, nach welcher notwendig bis zum Maximum der Schmelzpunktskurven die Zusammensetzung des flüssigen Lösungsanteiles jener des ausgeschiedenen festen Körpers gleich sein muss. Der Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung verschwindet auch thatsächlich sofort, wenn man, von der bestimmten chemischen Verbindung ausgehend, annimmt, dass die Zusammensetzung des im festen Zustande ausgeschiedenen Körpers sich mit der Zusammensetzung der Lösung fortwährend ändert, d. h. dass sich der ausgeschiedene feste Körper wie ein isomorphes Gemenge verhält, oder, mit kurzen Worten, dass eine feste Lösung zur Ausscheidung gelangt.

In solchen Fällen müssen, um über die Konstitution der Legierungen nähere Aufschlüsse zu erhalten, neben der Bestimmung der Schmelzpunktskurven, beziehungsweise der Recalescenzpunkte, noch andere Beobachtungen herangezogen werden, und als solche empfiehlt H. Le Chatelier[3]) neben Ermittelung der Mikro-

1) Bull. Soc. d'Encour. 1895, p. 569.
2) Archives des Sciences néderlandaises, 1899.
3) Compt. Rend. 12. Juni 1899; The Metallographist, II (1899), p. 334.

struktur die Messung des elektrischen Leitungswiderstandes und der thermischen Ausdehnung.

Den Wert der ersteren Bestimmung zur Ermittelung der Konstitution von Legierungen haben wir im vorigen Kapitel besprochen; die Bestimmung der thermischen Ausdehnung (Dilatation) aber giebt in dieser Beziehung folgende Anzeigen:

Ist eine Legierung durch wechselseitige Aneinanderlagerung zweier bestimmter Verbindungen gebildet, besteht sie also beispielsweise aus einer solchen Verbindung und einem reinen Metalle, so wird die Ausdehnung derselben notwendig zwischen jener der beiden Komponenten liegen müssen; zeigt die Legierung hingegen eine hiervon erheblich abweichende Ausdehnung, so muss eine feste Lösung vorliegen.

Le Chatelier wählte zu seinen Untersuchungen die Legierungen von Kupfer mit Antimon, beziehungsweise Aluminium, weil bei diesen die oben erwähnten Anomalien der Schmelzpunktskurven sehr deutlich auftreten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden mitgeteilt werden, wobei die Zusammensetzung der Legierungen in Äquivalenten Kupfer auf 100 Äquivalente der Mischung angegeben sind:

Kupfer-Antimon-Legierungen.

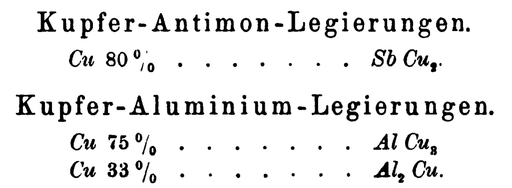
Kupfer-Äquivalent-%	100	95	90	85	80	57	33	10	0
$10^6 \times$ Ausdehnung bei 63° C.	16,3	19,2	20,2	20	19,2	14,5	11,5	9,1	10

Die Ausdehnung der antimonreichen Legierungen ist unsicher, weil die Ausdehnung der Antimonkrystalle in verschiedenen Richtungen eine sehr ungleiche ist.

Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Kupfer-Äquivalent-%	100	91	75	60	50	33	30	10	0
$10^6 \times$ Ausdehnung bei 63° C.	16,4	16,3	16,5	15,7	15,8	16,2	20	21,9	24,6

Die bestimmten Verbindungen in diesen beiden Serien haben folgende atomistische Zusammensetzung:



Kupfer-Antimon-Legierungen.

Cu 80 % . . . . $Sb\,Cu_2$.

Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Cu 75 % . . . . $Al\,Cu_3$

Cu 33 % . . . . $Al_2\,Cu$.

Fig. 29.

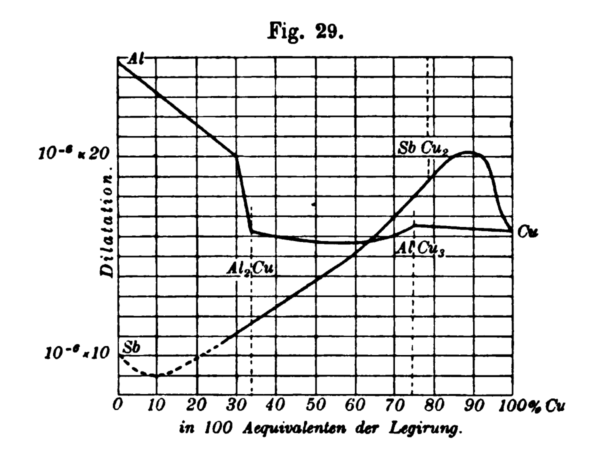
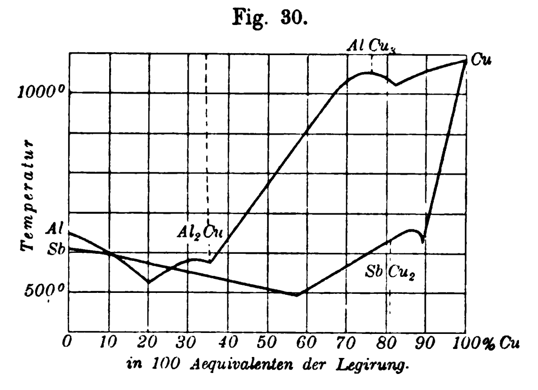


Fig. 30.



In Fig. 29 sind die oben angeführten Ergebnisse graphisch dargestellt, während Fig. 30 die Schmelzpunktskurven dieser Legierungen zur Anschauung bringt. Eine Vergleichung beider Figuren zeigt nun, dass das Schmelzpunktsmaximum der Kupfer-Antimon-Legierungen einem Ausdehnungsmaximum entspricht, das die Aus-

dehnung von reinem Kupfer sowohl als der Verbindung $Sb\,Cu_2$ weit überschreitet. Die Legierung, welcher diese beiden Maxima entsprechen, kann somit nicht aus abwechselnden Krystallen von Cu und $Sb\,Cu_2$ aufgebaut sein, sondern muss eine feste Lösung darstellen.

Bei den Kupfer-Aluminium-Legierungen entspricht der Verbindung $Al\,Cu_3$ ein Maximum der Schmelzpunktskurve sowohl, als der Ausdehnungskurve; diese Verbindung zeigt somit keine Anomalien. Hingegen fällt die Verbindung $Al_2\,Cu$ (33 % Cu) in beiden Kurven mit keinem Maximum zusammen. Das nächste Maximum der Schmelzpunktskurven entspricht der Legierung mit 30 % Kupfer, und die Ausdehnungskurve zeigt zwischen 33 und 30 % Kupfer ein steiles Ansteigen, was auch hier die Existenz einer festen Lösung anzeigt.

Wenn diese Folgerungen richtig sind, muss auch die mikrographische Untersuchung und die Bestimmung des elektrischen Leitungswiderstandes zu gleichen Ergebnissen führen. Für Kupfer-Aluminium-Legierungen liegen keine Beobachtungen vor, bei den Kupfer-Antimon-Legierungen aber fand Kamensky[1]) thatsächlich ein Maximum des elektrischen Leitungswiderstandes, und Stead[2]) homogenes Gefüge bei 80 % Kupfer, also bei jener Legierung, welche den höchsten Schmelzpunkt und den grössten Ausdehnungs-Koeffizienten besitzt.

Andere physikalische Eigenschaften der Metall-Legierungen sind bisher noch kaum zur Aufklärung über ihre Konstitution herangezogen worden, weshalb hier einige kurze Andeutungen genügen werden.

Das Volum der Legierungen ist teils gleich der Summe der Volumina ihrer Komponenten (Kupfer-Gold-Legierungen, Antimon-Wismut-Legierungen u. s. w.), teils kleiner (Kupfer-Zinn; Silber-Gold), teils grösser (Antimon-Zinn, Zinn-Kadmium, Kadmium-Blei).

---

1) Phil. Mag., Vol. XVII, p. 270 (1884).

2) Journ. Soc. Chem. Industr., 31. Dezember 1898; The Metallographist, II (1899), p. 314.

Die spezifische Wärme der Legierungen lässt sich nach Régnault[1]) aus der ihrer Bestandteile (additiv) berechnen, doch gilt dies ja auch von festen Verbindungen.

Die Mischungswärmen sind häufig recht erheblich (z. B. beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink, bei Herstellung von Natriumamalgam), ja manchmal so bedeutend, dass hierbei Feuererscheinungen bemerklich werden.

---

1) Ann. chim. phys. (2) **73**, p. 5 (1840).

Zweites Buch.

Mikrographie.

Erstes Kapitel.

Allgemeines.

Das unmittelbare Ziel der mikroskopischen Untersuchung von Metallen und Legierungen ist die Ermittelung ihres Kleingefüges, sowie die Erkenntnis des Zusammenhanges, welcher zwischen diesem und den sonstigen Eigenschaften des untersuchten Metalles besteht. Bald erkannte man jedoch, dass dieses Kleingefüge nicht allein von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Art der Entstehung und Bearbeitung der betreffenden Legierungen abhängig sei, und die Ziele der Mikrographie erweiterten sich somit dahin, dass auch der Zusammenhang, welcher zwischen Entstehung, Bearbeitung und Gefüge der Legierungen besteht, in das Bereich der Studien einbezogen wurde. Diese Untersuchungen sind von weittragendster Bedeutung, indem sie nicht nur oft erkennen lassen, wie die zur Untersuchung vorliegende Legierung entstanden oder bearbeitet wurde, sondern auch häufig Fingerzeige geben, welche Entstehungs- oder Bearbeitungsweise für einen bestimmten Zweck die günstigste ist, und auf welche Weise bestimmte Material- oder Bearbeitungsfehler vermieden werden können.

Osmond, einer der hervorragendsten Gelehrten auf diesem Gebiete, vergleicht die verschiedenen Aufgaben der Metallmikroskopie mit den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften (der Anatomie, Histologie, Biologie und Pathologie) und sagt dann:[1])

Diese Bestrebungen führen uns naturgemäss dazu, das Studium der Metalle in mehrere Abschnitte einzuteilen, ähnlich wie es bei

1) Baumaterialkunde II, S. 63.

der medizinischen Wissenschaft der Fall ist, und wir können daher von anatomisch-histologischer, von biologischer und von pathologischer Metallographie reden.

Der erste Teil befasst sich damit, die verschiedenen Bestandteile einer Legierung zu unterscheiden und zu bestimmen. Es geschieht dies dadurch, dass man ihre optischen Eigenschaften, wie Farbe und Glanz, die chemischen Eigentümlichkeiten (z. B. das Verhalten gegen Reagentien, die Bildung von Überzügen), die mechanischen Eigenschaften (z. B. den Widerstand gegen Abnutzung und Ritzung) bestimmt; im weiteren bestimmt man ihre Form, ob sie krystallinisch ist oder nicht, ihre absoluten und relativen Dimensionen, die Stellen mit minimaler Kohäsion (Berührungs- und Spaltflächen), welche entweder die Teilchen voneinander oder jedes einzelne für sich trennen.

Der zweite Teil untersucht, wie Zusammensetzung, Form, Dimensionen und die wechselseitigen Beziehungen der verschiedenen Bestandteile, die an einer Probe im normalen Zustande bestimmt worden sind, sich bei den verschiedenen Behandlungsweisen, sei es durch Wärme, sei es durch mechanische Einflüsse, welchen die Legierung bei ihrer Fabrikation oder ihrer Verwendungsart ausgesetzt ist, ändern.

Der dritte Teil endlich befasst sich mit dem Studium fehlerhafter Behandlung des Materiales und der fremden Beimengungen, welche ganz besondere Eigenschaften desselben hervorrufen. Dieser Teil der Metallographie gestattet oft, die durch entsprechende Vorstudien aufgeklärten Wirkungen zur Lösung von Aufgaben zu verwerten, wie sie die tägliche Praxis bietet.

Nachdem wir von den Gebrechen und Krankheiten der Metalle gesprochen, ist es unsere Aufgabe, so weit möglich, die Hilfsmittel zu vervollkommnen, mit welchen wir diese Fehler beseitigen und aufheben wollen, damit es uns auf diese Weise gelingt, die Festigkeit und Haltbarkeit unserer Bauwerke zu sichern. Zur Erreichung dieses Zweckes bietet die Metallographie eine neue Untersuchungsmethode, deren Hilfsmittel sich täglich vervollkommnen und deren Nutzen immer klarer hervortritt.

Was nun die mikroskopische Untersuchung der Metalle selbst anbelangt, so würde eine eingehende Beschreibung aller Methoden, Instrumente und Hilfsapparate, welche hierbei Anwendung finden, den Raum dieses Buches überschreiten. Für die vorliegenden

Zwecke genügt eine kurze Übersicht; sie ist aber auch unentbehrlich, wenn jene, welche sich nicht selbst mit derartigen Untersuchungen beschäftigt haben, in den Stand gesetzt werden sollen, die Resultate dieser Forschungen entsprechend zu würdigen.

Bruchflächen sind für mikroskopische Untersuchungen nicht geeignet, da sie einerseits nur die Stellen geringster Kohäsion zur Anschauung bringen, andererseits infolge ihrer Unebenheit nur die Anwendung ganz schwacher Vergrösserungen (mit gewöhnlichen Lupen) gestatten. Wir sind daher auf die Untersuchung ebener Schnittflächen angewiesen und es empfiehlt sich, beide durch einen Schnitt blossgelegte Schnittflächen zur Beobachtung heranzuziehen.[1])

Am einfachsten kommt man in folgender Weise zum Ziele:

Von grossen Gussstücken, geschmiedetem oder gewalztem Metalle werden durch Abhauen oder Absägen Stücke von 1 bis 2 cm Breite entnommen. Man stellt nun zunächst durch Befeilen planparallele Scheiben von 1—3 mm Dicke her, die zum Schleifen und Polieren auf Glas aufgekittet oder auf Zink- oder Messingblech aufgelötet werden. (Letzteres stört jedoch die Herstellung von Anlauffarben.) Von Hartguss, fein krystallinischem Weisseisen, Ferrowolfram, Ferrochrom u. s. w. müssen entweder mit dem Hammer geeignete flache Scherben abgeschlagen oder mittels Schmirgel und einer weichen Stahlscheibe flache Stücke abgesägt werden. Beim Schleifen dünner Blättchen (0,5 mm und darunter) macht die Kittsubstanz viele Schwierigkeiten. Am besten bewährt sich folgender Kitt: Schellack wird mit seinem halben Volum weichem Kanadabalsam zusammengeschmolzen, die noch weiche Masse zu Stengelchen von 0,5 cm Dicke ausgerollt, und diese wie Siegellack zum Kitten benutzt.

Zunächst müssen die zu untersuchenden Schnittflächen poliert werden, wofür sich kaum allgemeine Regeln aufstellen lassen.

Das Vorschleifen geschieht am besten auf einer um eine vertikale Achse rotierenden Hartgussscheibe unter Anwendung von käuflichem, dann später von fein geschlämmtem Schmirgel. Hierbei muss die Probe vor dem Übergange zu der nächst feineren Schmirgelsorte immer gut abgewaschen werden. Im mechanisch-

---

1) Bezüglich eingehender Beschreibung der verschiedenen Schneide- und Schleifapparate u. s. w. muss auf die einschlägige Litteratur verwiesen werden.

technischen Laboratorium zu Charlottenburg verwendet man hierzu eine von R. Fuess in Steglitz bei Berlin konstruierte Maschine.

Trockenschleifen ist zu vermeiden, da es ausser anderen unliebsamen Irrungen auch ein Blauanlaufen der Schlifffläche veranlassen kann. Solche angelaufene Schliffstellen verhalten sich selbst nach wiederholtem Putzen mit Leder und Zinnasche beim Ätzen und Anlassen abnormal.

Das Feinschleifen wird (nach H. Behrens auf fein mattgeschliffenem Glase mit feinstem Schmirgel ausgeführt, der vorher mit etwas Wasser vermittelst eines Läufers von Glas oder Porzellan so lange verrieben wurde, bis durchaus kein Knirschen mehr gehört wird.

Das Polieren erfolgt mit feinstem Polierrot oder Zinnoxyd (beide stark geglüht und bis zum Aufhören des Knirschens zerrieben) das mit Wasser angemacht ist, in zwei verschiedenen Arten:

Das gewöhnliche Planpolieren wird auf einer Spiegelglasscheibe oder auf einer Achatplatte durchgeführt; das Polieren auf Hochglanz erfolgt am besten trocken auf Glas oder Achat. Hier zeichnen sich schon die härteren Gefügeteile durch stärkeren Glanz aus.

Die zweite Methode ist das sogenannte Reliefschleifen oder Reliefpolieren. Sie besteht darin, dass man sich zum Fertigpolieren einer nachgiebigen Unterlage bedient, so dass die verschiedenen Bestandteile ungleichmässig abgeschliffen werden, und die härtesten ein Relief bilden. Wenn die Bestandteile in ihrer Härte stark differieren, lässt das Mikroskop die Struktur ohne weitere Behandlung erkennen. Diese Methode bietet ein gutes Mittel zur Beurteilung der relativen Härte der Bestandteile. Eine gute Unterlage für das Reliefschleifen bildet ein weicher Holzblock, über welchem ein Stück ganz mit Wasser durchtränktes Pergament gespannt ist. Als Poliermittel dient eine kleine Menge feinstes Juvelierrot.[1])

H. Behrens schleift, um das Relief möglichst stark hervortreten zu machen, mit Schmirgel und Wasser auf mattem Glase, bis ein feines Matt erzielt ist und poliert nach dem Abspülen

1) Eine dritte Art des Polierens, das Ätzpolieren oder Ätzschleifen wird unten besprochen werden.

kurze Zeit auf Holz mit Zinnasche und sehr wenig Wasser. Durch die Bearbeitung mit dem körnigen Schleifmittel werden die weicheren und mehr zum Zerbröckeln geneigten Gefügeteile am meisten angegriffen und das kurze Polieren wirkt nur auf die hervorragenden Partien, die es durch erhöhten Glanz ins Auge fallen lässt.

Nach dem Planpolieren oder, wenn die Härteunterschiede der Gefügeteile nicht genügend gross sind, auch nach dem Reliefschleifen lassen sich unter dem Mikroskop die verschiedenen Bestandteile, wenn sie nicht verschieden gefärbt sind, entweder gar nicht oder doch häufig wenigstens nicht genügend deutlich unterscheiden. Um sie deutlich sichtbar zu machen, muss die polierte Fläche gewissen chemischen und physikalischen Behandlungen unterzogen werden, die mit der Natur des Materiales wechseln. Die wichtigsten derselben sind das Ätzen und das Anlaufenlassen.

Vor der Ätzung empfiehlt Wedding die polierten Metallflächen unter Chloroform abzupinseln und hierauf noch mit Alkohol und Äther zu reinigen. Ein Übelstand dieser Reinigung ist ihre schnelle Verdunstung. Sie bewirkt, dass bisweilen trotz aller Vorsicht doch Streifen und reihenweise verteilte Tüpfel von Fett oder Harz auf den polierten Flächen zurückbleiben. Überdies kondensieren Äther und Alkohol durch ihre schnelle Verdunstung Wasser aus der Luft, welches, wenn es nicht gleichmässig verdunstet, ebenfalls Störungen veranlassen kann. Aus diesem Grunde giebt Behrens obenso wie Sorby dem Abreiben mit trockenen Poliermitteln den Vorzug (Zinnasche oder Wienerkalk, auf einem Lappen oder feinfaserigem Holze verteilt). Beim Reiben oder Anfassen mit Lappen oder Tüchern ist Vorsicht nötig. Reste von Seife auf denselben können unter Mitwirkung von Feuchtigkeit auf das Metall übertragen werden und beim Ätzen und Anlassen höchst befremdliche Tüpfel und Striemen hervorbringen. Aber auch beim Anfassen mit feinem Leder ist Vorsicht nötig, da nicht nur Sämischleder sondern auch Handschuhleder recht erhebliche Fettmengen enthalten können. Nach tüchtigem Abreiben mit Zinnasche oder Wienerkalk kann es jedoch sehr brauchbar sein.

Das Ätzen verfolgt zwei verschiedene Zwecke: Entweder sollen hierdurch bloss die verschieden angreifbaren Partien dem Auge sichtbar gemacht werden, oder aber die einzelnen Bestand-

teile nehmen hierdurch eine verschiedene Färbung an. Der erstere Fall tritt hauptsächlich dann ein, wenn die Bestandteile so klein sind, dass sie auch mit dem Mikroskope nicht mehr unterschieden werden können. Die zufolge der ungleich tiefen Ätzungen auftretenden Unebenheiten geben Veranlassung zu einer Zerlegung des reflektierten Lichtes; in dem Masse, als die Ätzung tiefer vordringt, sieht man (bei normalem Lichte) successive gelbe, braune, blaue und schwarze Farbentöne auftreten, die aber keiner wirklichen Färbung entsprechen.

Zur Ätzung verwendet man häufig sehr verdünnte Säuren. Osmond empfiehlt verdünnte Salpetersäure, die um so rascher wirkt, je härter und unreiner das Metall ist. Auch Dr. Sorby ätzt mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure von 56° B. auf 4 Volumen Wasser) einige Sekunden lang, höchstens 1 Minute. Sollte die Ätzung zu schwach sein, so taucht er die Probe abermals 5 bis 10 Sekunden in die Säure, und wiederholt diese Operation so oft, bis die richtige Ätzung getroffen ist. Nach jedem Eintauchen muss unter dem Mikroskope beobachtet werden. Wedding empfiehlt Salzsäure (1:100), dieser sowie Martens auch Salzsäure, die mit Alkohol oder Äther verdünnt ist; doch muss in letzterem Falle der Schliff auf einem Platinnetze auf- und abbewegt, und durch einen elastischen Verschluss am Stiele des Platinnetzes Luftzutritt verhindert werden.

H. Behrens empfiehlt Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. wegen der Schnelligkeit und Sauberkeit ihrer Wirkung für vorläufige orientierende Versuche. Nach demselben liefert das Ätzen nach Weddings Vorschrift so schwaches Relief, dass auf dem geätzten Schliffe auch bei schräg auffallendem Lichte kaum etwas vom Gefüge erkennbar ist. Hier wird das Anlassen Hauptsache, das Ätzen, welches die glatte Politur je nach dem Gefüge ändert, tritt im wesentlichen als vorbereitendes Hilfsmittel für das Anlassen auf. Es ist nicht zu verkennen, dass auf diese Weise sehr feine Einzelheiten des Gefüges sichtbar gemacht werden können, jedoch muss hervorgehoben werden, dass hierbei viel Vorsicht anzuwenden ist. Sicherer ist es, die Ätzung etwas weiter zu treiben, Ätzung und Anlassen nebeneinander auszuführen, und die Ergebnisse zu vergleichen. Nicht immer stimmen die Bilder ganz überein, meist giebt die Ätzung mehr Einzelheiten und schärfere Umrisse.

Die geätzten Platten müssen sofort in viel Wasser, nachher in Alkohol gut gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet werden. Die schliessliche Trocknung erreicht man unter Vermeidung von Oxydation am besten durch einen unter Druck austretenden Luftstrom. Ist das Bild, was öfter vorkommt, durch einen beim Ätzen entstandenen Kohlenstoffanflug verschleiert, so trocknet man mit weichen Leinentüchern.

Albert Sauveur verfährt beim Ätzen in folgender Weise: Die passend befestigte, gut geschliffene Probe wird in konzentrierte Salpetersäure (1,42 spez. Gew.) gebracht, welche zufolge der eintretenden Passivität des Eisens wenig oder keine Einwirkung auf die polierte Fläche ausübt. Nun bringt man das Probestück unter einen starken Strom fliessenden Wassers und wäscht die Säure sorgfältig vollständig ab. Sobald die Lage konzentrierter Säure, welche die Schlifffläche bedeckt, durch den Wasserstrahl verdünnt wird, greift sie den Stahl, und zwar anfangs sehr heftig an; da aber das Wasser bald jede Spur der Säure entfernt, dauert dies nur so kurze Zeit, dass jede Gefahr ausgeschlossen ist, eine zu tiefe Ätzung zu erhalten. Eine derartige Behandlung entwickelt die Ätzung scharf und deutlich, die Ätzung erfolgt gleichmässig über die ganze Fläche, ohne die Bildung störender, farbiger Häute und ohne das ungleiche Aussehen verschiedener Partien der Schlifffläche, das bei Anwendung verdünnter Säure so störend und täuschend ist. Manchmal ist es nötig, die Ätzung zu wiederholen, um die Entwickelung der Struktur deutlicher zu machen; mehr als zweimaliges Eintauchen ist jedoch selten erforderlich. Nun wäscht man das Probestück mit Alkohol und trocknet es rasch mit einem weichen Tuche ab, oder noch besser vor einer Gebläsedüse, wenn eine solche zur Hand ist.

Eine vorzügliche Ätzmethode mit Jodtinktur hat Osmond[1]) angegeben, die ausgezeichnete Resultate giebt. Das Verfahren ist folgendes: Man giesst auf die polierte Fläche einen oder zwei Tropfen Jodtinktur (1 Tropfen pro Quadratcentimeter) und lässt sie so lange einwirken, bis sie entfärbt ist. Nun wäscht man mit Alkohol und trocknet rasch mit einem weichen Tuche oder vor dem Gebläse. Sauveur zieht eine mit dem gleichen Volum

1) Méthode générale pour l'Analyse micrographique des Aciers au Carbon. — Soc. d'Encour. pour l'Ind. Nat. Paris, Mai 1895.

Alkohol verdünnte Jodtinktur vor. Manchmal muss diese Operation zweimal und öfter wiederholt werden, um eine befriedigende Ätzung zu erzielen. Diese Ätzung mit Jodtinktur ist besonders dann empfehlenswert, wenn die feinsten Details der Struktur (wie die zarten Blättchen des Perlit) zur Ansicht gebracht werden sollen, während für Untersuchungen mit schwachen Vergrösserungen die Salpetersäuremethode wirksamer ist.

Eine andere eigentümliche Methode des Ätzens hat gleichfalls Osmond angegeben. Es ist eine Vereinigung der Operationen des Polierens und Ätzens (Ätzschleifen oder Ätzpolieren) und besteht in einem Polieren des Metalles auf Pergamentunterlage mit Wienerkalk (Gips) und Süssholzextrakt. Kürzlich haben F. Osmond und G. Cartaud[1]) zum Ätzpolieren die Anwendung einer Lösung von 2 Teilen krystallisiertem Ammoniumnitrat in 100 Teilen Wasser empfohlen. Das über ein Stück Holz gespannte Pergament wird mit dieser Lösung getränkt und die polierte Oberfläche der Probe darauf so lange geschliffen, bis hinreichende Ätzung erreicht ist. Wird das Pergament trocken, so genügt es, dasselbe mit wenig Wasser anzufeuchten. Die Wirkung ist genau dieselbe, wie vom Süssholzextrakt.

Wie wir später sehen werden, ändert sich die Art des Gefüges und die Natur der mikrographischen Bestandteile des Stahles mit der Temperatur. Es schien daher interessant, die Ätzungen auch bei hoher Temperatur vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke bedient sich Saniter des geschmolzenen Calciumchlorides als Ätzflüssigkeit.

Eine zweite Methode, die einzelnen Bestandteile eines Metalles deutlich sichtbar zu machen, besteht darin, auf dem Metalle eine festhaftende Patina zu erzeugen, die zwar zu dünn ist, um eine eigene Farbe zu besitzen, dagegen im reflektierten Lichte Färbungen hervorruft, die mit der Dicke der Schicht sich ändern. Es sind das die sogenannten Anlauffarben. Da sie auf nicht oxydierbaren Metallen gar nicht, und auf ungleich oxydierbaren Metallen nicht gleichzeitig auftreten, wird diese Untersuchungsmethode häufig angewendet. Auf diese Weise hat A. Martens die prächtigen Figuren des Spiegeleisens erhalten, welche seine ersten Berichte[2]) illustrieren, und die einen der ersten Erfolge der Metallographie bedeuten.

1) The Metallographist, III, p. 1—3.

2) Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1878, Tafel 24 u. 25.

Das betreffende Metall bestand aus zwei Bestandteilen, einem Carbid von der festen Zusammensetzung $(Fe\ Mn)_3\ C$ und einer Lösung von Kohle (oder Carbid) in dem Reste der Legierung. Das Carbid ist verhältnismässig wenig oxydierbar und nimmt, nachdem es während einer gewissen Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt worden, beispielsweise eine gelbe Färbung an, während der übrige Teil der Legierung bereits bei blau angelangt ist. Die so erzeugten Farbentöne haben den grossen Vorteil, bei starken Vergrösserungen nicht abzubleichen. Wedding,[1] Behrens[2] und Guillemin[3] haben von diesen Färbungen, welche besonders für das Studium der Kupferlegierungen von hohem Werte sind, ebenfalls vielfachen Gebrauch gemacht.

Wedding schreibt vor, mit der Anlauffarbe nicht weiter zu gehen, als bis zum Braungelb erster Ordnung.[4])

1) Journ. Iron Steel Inst. 1885, p. 187.

2) Mikroskopisches Gefüge der Metalle und Legierungen.

3) Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction, 1e Série; Rapports, tome II., p. 19.

4) Die Reihe der Auflauffarben — nach wachsender Dicke geordnet — ist folgende:

Farbenordnung	Farbe im reflektierten Lichte	Farbenordnung	Farbe im reflektierten Lichte
I.	Schwarz, dunkel Lavendelgrau, heller „ sehr hell „ bläulichweiss, grünlichweiss, gelblichweiss, blass strohgelb, braungelb, orange, rot.	III.	Purpur, violett, blau, meergrün, grün, blass gelbgrün, falbes Gelb, rot.
II.	Purpur, violett, indigo, himmelblau, heller himmelblau, sehr hell blaugrün, hellgrün, gelbgrün, gelb, hell orange, rot.	IV.	Purpur, dann matt purpur, graublau, meergrün, grün und graugrün, graurot, rot, mattrot.
		V.	Blaugrün, matt anfangend und endend, fleischrot, matt anfangend und endend.
		VI.	Blaugrün, matt anfangend.

Dies ist für kohlenstoffarmes Eisen richtig; für Weisseisen kann man nach Behrens weiter gehen, noch weiter für Ferrochrom, wo Rotviolett zweiter Ordnung vorteilhaft ist. Bei Eisen und Stahl kommen auch basische Salze ins Spiel, deren Entstehung bei Anwendung stark verdünnter Säuren kaum zu vermeiden ist. Sie färben sich schnell, aber verhältnismässig matt. Am schlimmsten ist es, wenn ein solches Häutchen unter dem Trocknen zu einem feinen Maschenwerk zerreisst, das sich nach dem Anlassen mit auffallenden Farbenkontrasten aufdrängt. Blasenräume, Schlackeneinschlüsse, unganze Schweissfugen, halten hartnäckig kleine Mengen von Eisensalzen zurück, die beim Trocknen an die Oberfläche kommen und beim Anlassen die Entstehung höchst komplizierter Figuren bewirken, welche um so leichter auf Eigentümlichkeiten des Gefüges gedeutet werden können, als sie in der nächsten Umgebung unganzer Stellen auftreten.

Weit getriebenes Anlassen kann die Wirkung einer Ätzung haben. Erhitzt man Stahl bis zum beginnenden Glühen und löscht in Wasser ab, so zeigen sich, wo die Oxydhaut abgesprungen ist, Figuren, welche die grösste Ähnlichkeit mit Ätzfiguren haben. Auf gehärtetem Stahl sind diese „Brennfiguren" fast immer zu finden, sie kommen durch Feinschleifen und Polieren zum Vorschein und sind auf Härteunterschiede gedeutet worden, die nach dem oben gesagten jedenfalls zweifelhaft erscheinen.

Ein weiteres Mittel zur Unterscheidung und Charakterisierung der verschiedenen mikrographischen Bestandteile bietet die Härtebestimmung. Eine vorläufige Schätzung der Härte gestattet schon das Reliefschleifen; zu einer genaueren Prüfung benutzt Behrens scharf gespitzte Nadeln von verschiedener Härte, welche in den Schliff eingestochen und nach Art eines Grabstichels vorgeschoben werden. Ist die Nadel weicher als der Schliff, so gleitet sie; bei gewaltsamerer Behandlung wird die Spitze stumpf und verbogen; ist die Nadel härter als der Schliff, so dringt sie ein und staucht das Metall vor sich auf. Behrens verwendet hierzu u. a. folgende Materialien, deren Härte nach der Mohs'schen Skala beigesetzt ist: Blei, $H = 1$; Zinn, $H = 1{,}7$; eisenhaltiges Zinn, $H = 2$; Hartblei, $H = 1{,}5$—$2{,}2$; Zink, $H = 2{,}5$; Kupfer, $H = 3$; Messingdraht, $H = 3{,}1$; Kanonenbronze, $H = 3{,}3$; Bronze mit 12% Zinn,

$H = 3{,}5$; Bronze mit 18% Zinn, $H = 3{,}7$; Eisendraht, $H = 3{,}7$ bis 3,9; Nähnadeln, $H = 5$—$5{,}5$; dieselben angelassen bis gelb dritter Ordnung, $H = 4$; angelassen bis blau zweiter Ordnung, $H = 5$; Stahl für Metallbohrer angelassen bis gelb erster Ordnung, $H = 6$; Chromstahl, $H = 6{,}2$—$6{,}5$; Ferrochrom, 50proz., $H = 7$ bis 7,3. Bei Bronzen gelang es Martens, die Härte der einzelnen Gefügeelemente mittels des Sklerometers zu messen.

Der Widerstand gegen das Ritzen hängt übrigens, wie Osmond bemerkt, nicht allein von der Natur der Körper, sondern auch von ihren absoluten Dimensionen ab. Ein genügend dünnes Glasblättchen kann, wenn auch nicht geritzt, doch mit dem Fingernagel zerschnitten werden.

Zur Prüfung der schwächsten Stelle eines mikroskopischen Schliffpräparates schlägt Stead vor, dasselbe entweder durch anhaltende Pressung oder durch einen Schlag zu biegen. Dies geschieht am einfachsten, wenn man den Schliff mit der polierten Seite nach unten auf ein Stahlstück mit V-förmiger Rinne legt und ober dieser Rinne eine Kraft auf das Präparat wirken lässt. Sollte das Stück hierbei auch brechen, was manchmal der Fall ist, so hindert dies nicht, die Natur der schwächsten Stelle unter dem Mikroskope zu untersuchen. Man braucht eben nur beide Bruchstücke nebeneinander auf einen Objektträger unter das Mikroskop zu bringen. Die Figuren 31 und 32, Tafel III zeigen den Wert dieser Methode.

Fig. 31 zeigt ein Stück Schmiedeeisen, welches parallel zur Walzrichtung gebogen wurde, und lehrt, dass die schwächste Stelle den Schlackeneinschlüssen entspricht. Fig. 32 hingegen zeigt, dass in Cementstahl die Bruchlinie längs den Eisencarbidausscheidungen verläuft.

Ein weiteres überaus wichtiges Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Metallschliffen ist die chemische Analyse, von der hier nur ein Zweig, die von Behrens mit grossem Vorteil angewendete fraktionierte Analyse erwähnt werden mag. Sie lässt sich überall da anwenden, wo durch Ätzung ein Relief von mehr als 0,1 mm Tiefe hergestellt werden

kann. Sie ist von hervorragender Bedeutung für die Legierungen des Eisens, wo die Formen, Färbungen, Härteunterschiede und das Verhalten gegen Lösungsmittel zur sicheren Unterscheidung der zahlreichen Beimengungen nicht ausreichen.

Nach Behrens müssen Schliffe, die für fraktionierte Analyse dienen sollen, tadellos eben sein, doch ist sorgfältiges Feinschleifen und Polieren unnötig.

Bei Weisseisen, Ferromangan, Ferrowolfram u. s. w. wird mit starker Salzsäure unter Zusatz von etwa 5 % Salpetersäure zu ätzen begonnen. Tritt Wasserstoffentwickelung auf, so nimmt man die Ätzflüssigkeit mit einem zur Pipette ausgezogenen Glasröhrchen auf, erhitzt sie in einem Schälchen oder Porzellantiegel mit ein wenig Salpetersäure bis zur völligen Oxydation, und trägt sie wieder auf, nötigen Falles mit Zusatz von Salzsäure. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung wird die Lösung in einem Kapillarrohre für spätere Untersuchung beiseite gelegt, der Schliff gespült, mit Filtrierpapier, dann mit einem reinen Lappen abgerieben und unter schwacher Vergrösserung (30—40fach) besichtigt. Sind die hervorragenden Teile hellglänzend, so wird Salzsäure mit 8—10 % Salpetersäure aufgetragen, und weiter verfahren, wie bei der ersten Ätzung. Man kann fortfahren, bis die hervorragenden Teile angegriffen werden. Man verwirft in diesem Falle die letzte Lösung. Weisseisen verträgt zwei, bisweilen drei Ätzungen; Dauer der Behandlung etwa eine Stunde. Ferrochrom verträgt mehr als 20 % Salpetersäure und kann 1,5 mm tief geätzt werden.

Es gilt nun zuverlässige Proben von den hochgeätzten Teilen der Schliffe zu nehmen. Dies geschieht durch Abschleifen auf ebenen, mattgeschliffenen Flächen, für harte Eisenlegierungen auf Achat. Man reinigt die geätzten Schliffe durch Abbürsten unter Wasser, welchem man ein paar Tropfen Säure zugesetzt hat, dann noch mit reinem Wasser. Nun schleift man trocken oder mit einem einzelnen Tropfen Wasser auf Achat, bis dieser einen Anflug von Metallpulver zeigt. Letzteres wird dann schliesslich durch geeignete Lösungsmittel der (meist mikrochemischen) Untersuchung zugänglich gemacht.

Was die mikroskopische Untersuchung selbst anbelangt, so genügen in vielen Fällen schon schwache Vergrösserungen (50 bis 100 fach), doch werden auch 200—300 fache Vergrösserungen nicht selten gebraucht. In manchen Fällen, wenn es sich um die Aufklärung sehr feiner Details handelt, muss man selbst zu 1000- und mehrfachen Vergrösserungen greifen. Für schwache Vergrösserungen genügt die Beleuchtung mit gewöhnlichem Tageslicht, nur muss man dem Objekt, wenn es nicht tief geätzt ist oder deutlichen Reliefschliff besitzt, eine geneigte Lage geben. Für stärkere Vergrösserungen muss man zu Beleuchtungsapparaten greifen, von welchen verschiedene Konstruktionen existieren.

Bezüglich der Wahl eines Mikroskopes ist es am besten, sich an eine renommierte Firma (Zeiss in Jena, Reichert in Wien u. s. w.) zu halten.

Während Wedding, Osmond und Guillemin das mikroskopische Bild photographieren, ziehen Martens und Behrens vor, dasselbe mittels eines Zeichenprismas zu zeichnen.

Zweites Kapitel.

Das mikroskopische Gefüge.

Selbst einfache Metalle zeigen unter dem Mikroskope keine gleichmässige Fläche, sondern ein eigentümliches Gefüge. Als Beispiel möge Fig. 33, Tafel IV, dienen, welche Silber bei 20 facher linearer Vergrösserung darstellt. Sie zeigt ein würfelförmiges Gebilde, welches wieder aus regelmässig aneinanderliegenden Würfeln besteht. Dieses Gefüge verdankt seinen Ursprung der Krystallisation, die gewöhnlich von der freien Oberfläche des erstarrenden Metalles oder von der Wandung der Gussform ausgeht. In diesem Falle erscheinen die zuerst entstandenen Kryställchen gewöhnlich längs geraden Linien aneinandergereiht, die auf den Erkaltungsflächen nahezu senkrecht stehen. Überdies gehen von diesen Krystallreihen erster Ordnung noch solche zweiter Ordnung aus, die zu ersterer senkrecht anschiessen.

In manchen Fällen, namentlich bei Kupfer und kupferreichen Silberlegierungen, scheint jedoch die Krystallisation schon früher als von den Aussenflächen, von im Inneren der Metallmasse

liegenden Punkten auszugehen. In diesem Falle zeigen sich im Inneren der Metallmasse krystallinische, radialstrahlige Gebilde, welche das regelmässige Krystallgewebe unterbrechen und von demselben durch verworren feinkrystallinisches Metall geschieden sind.

Die einzelnen Formelemente der Metallstruktur werden gewöhnlich als Krystalle bezeichnet; Stead nennt sie Körner (grains) und unterscheidet sie bestimmt von Krystallen. Er sagt darüber:[1])

Körner und Krystalle dürfen nicht miteinander verwechselt werden, obwohl erstere aus letzteren aufgebaut sind.

Die Körner, welche bei der Erstarrung flüssigen Metalles entstehen, sind gross oder klein, je nachdem die Erstarrung langsam oder schnell erfolgte; ihre Form ist durch die gleichzeitig entstehenden Nachbarkörner bedingt.

Osmond sagt von diesen Körnern gleichfalls, dass sie keine eigentlich krystallinischen Gebilde seien, da sie weder eigene Begrenzungsflächen, noch regelmässige geometrische Formen besitzen. Sie sind aber auch nicht gleichartig, denn beim Polieren auf Pergament nutzen sie sich nicht gleichmässig ab, und auch Ätzmittel greifen sie nicht in gleicher Weise an. Die Ursache dieser Unterschiede liegt, wenigstens teilweise, in der krystallinischen Orientierung des Gefüges, welche von Korn zu Korn sich ändert, auf der ganzen Ausdehnung eines und desselben Kornes aber gleich bleibt. Dies zeigt eine tiefere Ätzung. Haben wir beispielsweise ein in Würfeln krystallisiertes Metall vor uns, so werden jene Körner, welche parallel zu zwei Achsen abgeschliffen wurden, kleine, regelmässig geschichtete Würfel zeigen, während jene Körner, bei welchen der Schliff parallel zu einer Achse verläuft, ein blättriges Gefüge, und solche, welche zu keiner Achse parallel angeschliffen wurden, nur eine undeutliche Struktur erkennen lassen werden.

Wir haben somit hier ein doppeltes System von Flächen geringster Kohäsion; das eine rührt von der schieferigen Struktur des Inneren der Körner her; das andere von der gegenseitigen Begrenzung der aufeinander liegenden, verschieden orientierten Körner.

Das Gefüge der Metalle hängt somit davon ab, wie weit sich die einzelnen Krystalle gegenseitig in ihrer Entwickelung

---

1) Journ. Iron Steel Inst. 1898, I, p. 183.

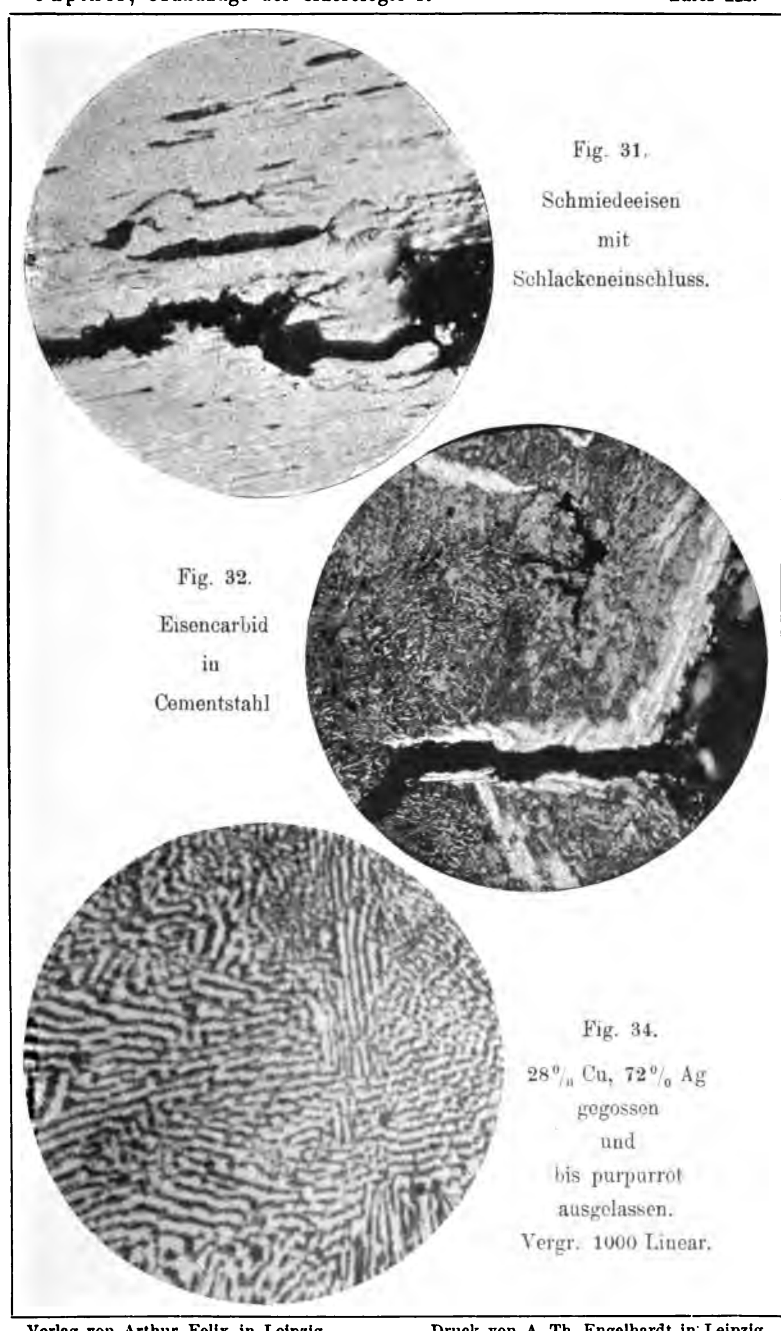


Fig. 31. Schmiedeeisen mit Schlackeneinschluss.

Fig. 32. Eisencarbid in Cementstahl

Fig. 34. 28 % Cu, 72 % Ag gegossen und bis purpurrot ausgelassen. Vergr. 1000 Linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

behindern oder nicht. In ersterem Falle besteht es aus Körnern, in letzterem aus Krystallen. Hiernach kann man verschiedene Strukturarten unterscheiden.

Nach H. Behrens tritt bei gegossenen Metallen sehr häufig die Maschen- und Gewebestruktur, die gestrickte und die geschuppte Struktur auf. Alle diese Abänderungen entstehen durch Zusammenlagerung ziemlich gleicher Octaëder, Würfel und kuboïder Rhomboëder. Stellenweise wird auch das regelmässige Gewebe durch radial-sphärolithische Drusen unterbrochen.

Durch Auswalzen geht das Maschengefüge zunächst in geschupptes, später durch Streckung in zwei Richtungen in schieferiges Gefüge über. Geätzte Schliffe zeigen in ersterem Falle Zickzack-, im zweiten Wellenlinien. Ziehen bringt faseriges Gefüge zuwege, das durch feine, hin und wieder absetzende Parallellinien angedeutet ist. Wurde das Metall zum teil durch Schmieden, zum teil durch Ziehen oder Walzen gestreckt, so kommt ein gewellt-faseriges Gefüge zu stande. Blosses Schmieden kann zu verworren faserigem, filzigem Gefüge führen. Andauernde Bearbeitung von schlackenfreiem Metall, sei es durch Walzen oder mit dem Hammer unter wiederholtem Ausglühen, liefert schliesslich ein feinkörniges Gefüge ohne erkennbare Krystallumrisse und ohne vorherrschende Richtung der Fugen.

Welchen Einfluss die Temperatur auf das durch Bearbeitung hervorgerufene Gefüge ausübt, wird später erörtert werden.

Ist das Metall nicht rein, so kann der Zusammenschluss seiner Krystalle durch Einschlüsse beeinträchtigt werden. Oxyde und Sulfide können bei hoher Temperatur in dem flüssigen Metalle gelöst sein und werden dann während der Krystallbildung ausgeschieden. Diese Ausscheidung erfolgt entweder in kleinen zerstreuten Partikeln im Gewebe der mikroskopischen Krystalle und bildet dann Einschlüsse in den fertigen, geschlossenen Gruppenkrystallen, oder an den Grenzflächen grösserer Krystalle und Krystallaggregate in Form von Häuten oder dünnen Plättchen. So findet sich (nach Behrens) Kupferoxydul in Kupfer ausgeschieden, oft in gar nicht unerheblichen Mengen, ebenso bisweilen Schwefelsilber in Silber, auf polierten und auf gegossenen Flächen nicht sichtbar, auf geätzten Flächen in feinen, regelmässig angeordneten braunen Linien zum Vorschein kommend. Metall-Legierungen können ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Aus einer Legierung

von 80% Kupfer und 20% Blei krystallisiert nahezu bleifreies Kupfer, und nur wenig Kupfer enthaltendes Blei wird in beinahe amorphem Zustande zwischen den Kupferkrystallen ausgeschieden. Ebenso verhalten sich Zink und Blei. Anders ist es mit Kupfer und Zinn, Kupfer und Zink bestellt. Das Kupfer hält eine beträchtliche Menge des leichter schmelzbaren Metalles fest und bildet mit diesem zusammen gut entwickelte gelbliche Krystalle. Zwischen diesen findet sich eine schlecht krystallisierte oder scheinbar amorphe Legierung mit weit höherem Gehalt an Zinn oder Zink. Das Verhalten ist ganz ähnlich dem von Wasser gegenüber Salzen, die Krystallwasser aufzunehmen vermögen. Aus der heissen Lösung von Natriumsulfat scheiden sich beispielsweise während des Erkaltens Krystalle von der Zusammensetzung $SO_4Na_2 + 10\,H_2O$ (also mit 48,2 % Natriumsulfat und 55,8 % Wasser) ab, und zwischen den Krystallen bleibt eine Flüssigkeit zurück, die bei 18° C. aus 22% Natriumsulfat und 78% Wasser zusammengesetzt ist.

Die wohl ausgebildeten Krystalle sind der ausgeschiedene Körper, das schlecht entwickelte Krystallgewirre stellt die Mutterlauge oder die eutektischen Gemenge dar. Übrigens sind eutektische Gemenge häufig durch ihre blätterige Struktur charakterisiert, indem sie aus abwechselnd gelagerten Blättern beider Lösungsbestandteile bestehen. (Siehe Fig. 34, Tafel III, welche eine Legierung von 72% Silber und 28% Kupfer darstellt.)

Aus dem oben Erwähnten erklärt sich das verschiedene Gefüge der Legierungen. Bei denselben ist die Maschenstruktur sehr verbreitet, bei welchem die spärlich vertretene Zwischensubstanz wie Fäden eines unregelmässigen schlaffen Netzes erscheint. Bei zunehmender Menge der Zwischensubstanz erscheinen die Ränder derselben verwaschen, die zwischenliegenden Felder abgerundet; es entsteht das Pflastersteingefüge (weisses Roheisen). Wird dieses sehr feinkörnig, so geht es in das körnige Gefüge über (Graueisen). Häufig ist auch das drusige Gefüge: strahlige Anhäufungen, auch regelmässige Verwachsungen von Mikrolithen in mikrokrystallinischer, mehr oder weniger körniger Grundmasse. Bei weiter gehender Ausbildung dieses Gefüges entsteht ein Mikrolithenfilz (strahliges Weisseisen). Als besondere Eigentümlichkeit mancher Legierungen ist stengeliges und faseriges Gefüge zu erwähnen, das auf prismatische, dem rhombischen oder

monoklinen System angehörige Krystallformen weist. Es kann auftreten mit dendritischer Verzweigung in reichlicher, körnig-krystallinischer Zwischenmasse (roher Cementstahl, 20%iges Ferrochrom), oder ohne Verzweigung mit spärlicher Zwischensubstanz (hochgradiges Ferrochrom, Ferromangan und Ferroaluminium).

Drittes Kapitel.

Die mikrographischen Bestandteile des Eisens.

Wie wir gesehen haben, sind die Legierungen im allgemeinen keine homogenen Körper, sondern stellen meist ein Gemenge verschiedener mikroskopischer Bestandteile dar. Natürlich gilt dies auch von den Eisenlegierungen.

Sehen wir zunächst von allen fremden Beimengungen ab, d. h. fassen wir nur reines Kohlenstoffeisen ins Auge, so lassen sich unter dem Mikroskope folgende Bildungen unterscheiden:

a) Hohlräume
- α) mit glatter Oberfläche; sie enthalten Wasserstoff und Kohlenoxyd . . . . *Gasblasen*
- β) mit rauher Oberfläche; dieselben sind entweder leer oder mit Luft gefüllt . . . . *Lunker*

b) Schlackeneinschlüsse,
c) Graphit (und Temperkohle),
d) Ferrit,
e) Cementit,
f) Martensit,
g) Austenit,
h) Perlit,
i) Sorbit,
k) Troostit.

aα) Blasen. Die Literatur über Blasenbildung ist eine ziemlich reiche. Das für den vorliegenden Zweck wichtigste hat A. Martens[1]) zusammengestellt, dem wir auch die bezüglichen Abbildungen entnehmen.

---

1) Stahl u. Eisen 1887, Nr. 4.

Die Haupteigentümlichkeiten der Blasen, ihre birnförmige bis wurmförmige Gestalt, ihr flacher Boden, der absatzförmige Aufbau, die Lage im Block und die Richtung der Hauptachsen werden aus Fig. 35, Tafel IV, leicht erkannt. Die grosse Blase in der Mitte ist in Fig. 36, Tafel IV, nochmals in etwas grösserem Massstabe abgebildet, um die Streifung des Blasengrundes noch besser hervortreten zu lassen. Den Grund einer Blase aus einer Flusseisensau zeigt Fig. 37, Tafel IV, in etwa 10facher Vergrösserung. Man erkennt die parallelen Furchungen der Blasenwand und sieht, dass dieselben von zahlreichen Knötchen und Höckerchen besetzt sind, deren Gestalt bei stärkeren Vergrösserungen deutlich wird.

Ihre Entstehung kann man sich auf folgende Weise vor sich gegangen denken. Jedenfalls muss der Stahl zur Zeit der Bildung des Blasenraumes sich schon so weit im teigähnlichen Zustande befunden haben, dass der Blase das Aufsteigen an die Oberfläche unmöglich wurde. Man kann auch annehmen, dass die Blase eine Schrumpfung erfahren muss, wenn sich der Block im teigigen, noch plastischen Zustande weiter abkühlte, und die Blase keine weitere Zufuhr von Gas mehr erhielt. Es ist nicht unmöglich, dass die Furchen am Boden der Blasen Folgen dieser Schrumpfung sind, also Falten darstellen, welche sich in der Blasenoberfläche bilden. Bis zu einem gewissen Zeitpunkte werden nun benachbarte Blasen zu einander durchdringen können; die leichter beweglichen werden sich an die weniger beweglichen anschliessen, daher das Wachsen der Randblasen gegen die Mitte des Blockes, daher ihre Absätze, ihre wurmförmige Gestalt, die oft in eine birnförmige, mit dem flachen Boden gegen die Blockmitte gekehrt, übergehen muss, wenn Abkühlung und Blasenbildung schnell vor sich gehen. Der Boden bleibt etwas länger plastisch und wird beim Schrumpfen der Blase infolge verminderten Gasdruckes nach Innen eingedrückt.

So, wie es bis jetzt geschildert ist, spielt sich der Vorgang sozusagen im Grossen ab, dann kommt ein Treiben in kleinem Massstabe, welches sich nach dem mikroskopischen Befunde an der fertiggebildeten Blase noch verfolgen lässt.

Die Zufuhr an Gasen in Form ganz kleiner Bläschen[1]) hat zweifelsohne noch bis zu allerletzt fortgedauert, denn man findet

---

1) Dr. Friedrich C. G. Müller: „Untersuchungen über den Gasgehalt von Eisen und Stahl“ (Stahl u. Eisen 1883, 1884).

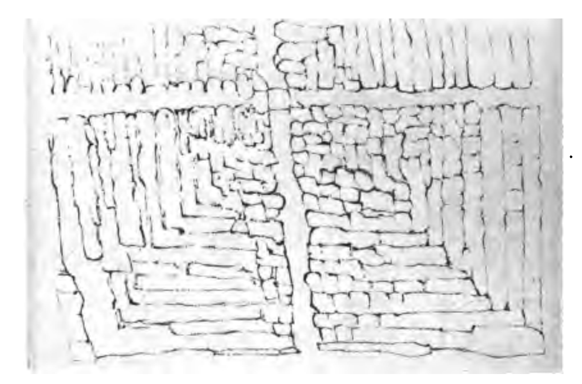


Fig. 33.



Fig. 35.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

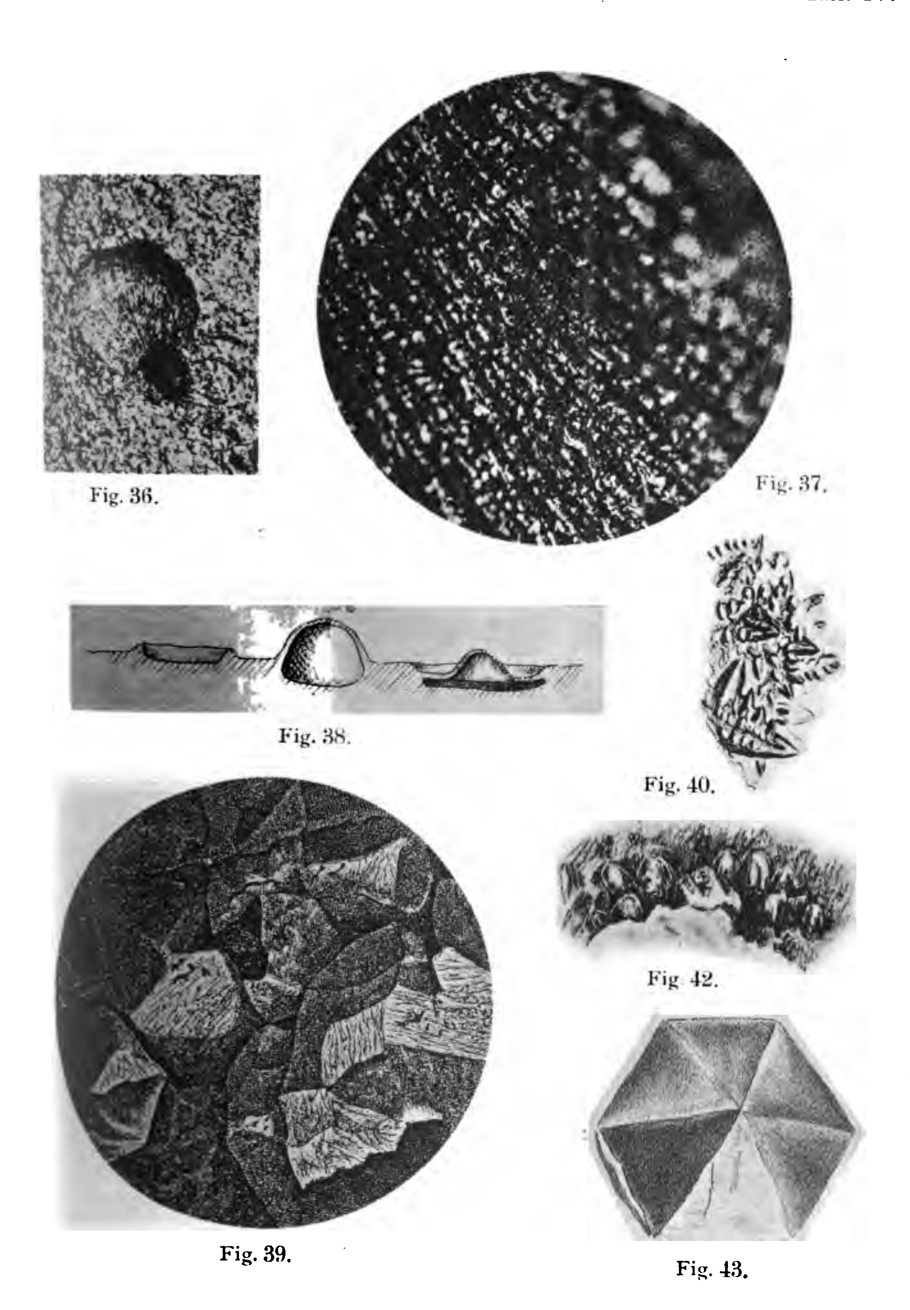


Fig. 36.

Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

Fig. 42.

Fig. 43.

Graph. Institut Jul. Klinkhardt, Leipzig.

meistens die Oberflächen der Blasenwand und die vorerwähnten Höcker mit zahllosen punktkleinen Körnern und Grübchen bedeckt, welche sich in günstigen Fällen, bei guter Beleuchtung und starker Vergrösserung als kugelige Körper, untermischt mit grubenartigen Vertiefungen und als Vertiefungen mit einem Höcker in der Mitte, erkennen lassen. Die Grübchen haben oft einen ringförmigen, wulstigen Rand. Kurz und gut, man hat Erscheinungen vor sich, wie man sie in grösserem Massstabe in den Krystallhöhlungen von Spiegeleisen oftmals findet (Fig. 38, Tafel IV) und wie sie in der Fig. 38 nebeneinander im Querschnitte dargestellt sind. Man erkennt an den geschilderten Einzelheiten unschwer, dass man es mit Blasenbildungen zu thun hat, und zwar mit unmittelbar vor dem Festwerden geplatzten, mit wieder eingesunkenen, und mit noch vollständig erhaltenen Blasen. Erstere sind unzweifelhaft die älteren, letztere die jüngeren Gebilde. Ein Teil der rundlichen Höcker sind somit der Blasenbildung zuzuschreiben, doch können dieselben, wie wir bald sehen werden, auch anderen Ursachen ihre Entstehung verdanken. Man darf nur dann eine Blasenbildung als in der That bestehend ansehen, wenn man mindestens zwei der geschilderten Altersstufen nebeneinander findet, was meistens nicht schwer fällt.

Die Entstehung der übrigen vielgestaltigen Gebilde am Blasenboden darf man wohl nur zum geringsten Teile auf Blasenbildung zurückführen. Möglich, dass einmal ein im letzten Augenblicke mit Heftigkeit in den grösseren Raum hinein zerplatzendes Bläschen zerfetzte Ränder bildet, oder die Wandungsmasse vor sich herschleudert, so dass sie in jenen merkwürdigen Gestalten erstarren kann, wahrscheinlicher ist es aber, dass beim Erstarren die aneinander gelagerten Gefügebildner des Stahles verschieden schnell fest werden, dass geringe Volumsänderungen dieser verschiedenen Legierungen beim Erkalten Spannungen veranlassen, welche schliesslich die etwa noch plastischen Massen in mehr oder minder feinen Strahlen durch die Blasenwandungen zwischen den bereits fest gewordenen hindurchpressen. Die plastischen Massen erfahren bei ihrem Austritte allerlei Verzerrungen und Umgestaltungen. Man kann sich diesen Vorgang an plastischem Thon, den man durch Siebe mit vielgestaltigen Öffnungen presst, klar machen. Dass der austretenden Masse immer noch eine gewisse Fähigkeit geblieben ist, sich — vielleicht durch den Druck eingeschlossener Gase — aufzublähen oder zu rundlichen Formen zusammenzuziehen,

ja selbst zu krystallisieren, erkennt man unschwer aus den verschiedenen Gestalten, die von haarfeinen Auswüchsen, die manchmal deutliche kugelförmige Anschwellungen besitzen, bis zu unzweifelhaften Ansätzen zu dendritischen Krystallbildungen (tannenbaumförmige Krystalle) variieren. Doch findet man in Blasenräumen selten derartige Ansätze von Krystallbildung, sondern sie tritt viel häufiger an der Blasenoberfläche selbst auf.

Bläschenbildungen, wie die oben beschriebenen, pflegt man auch auf den Krystallflächen des verbrannten Stahles (Fig. 39, Tafel IV) als Beweis dafür anzusehen, dass hier Prozesse vor sich gehen, welche mit Gasausscheidungen in der Masse verbunden sind; doch mangelt hier noch ein eingehendes Studium.

a β) Lunker entstehen durch das Schwinden der Masse bei der Erstarrung und Abkühlung, welches sich naturgemäss am meisten an jenen Stellen geltend macht, an denen das Metall am längsten flüssig war. Sie sind an der rauhen Oberfläche kenntlich. Die Grösse dieser Lunker wächst mit dem Schwindmasse des Metalles, mit der Differenz zwischen Gusstemperatur und Schmelzpunkt und mit dem Volumen des Gussstückes.

Im Inneren desselben können natürlich ganz ähnliche Gebilde wie im Inneren der Gasblasen auftreten. Besonders häufig sind aber in denselben Krystallbildungen zu bemerken, wie sie in Fig. 40, Tafel IV, ersichtlich gemacht sind. Man erkennt deutlich die oktaëdrische Krystallform. In ausgewalztem Stahle ist es natürlich nicht möglich, noch Reste derselben zu erkennen. Diese tannenbaumförmigen Krystalle erreichen manchmal eine recht bedeutende Grösse, wie Fig. 41, Tafel V, zeigt, welche einen solchen Krystall darstellt, der in dem Lunker eines weichen Martinstahlingot gefunden wurde.

Manchmal sind die Spitzen der Krystallzähnchen in kugelförmige Gebilde übergegangen, die mit den früher erwähnten halbkugelförmigen Bläschen leicht verwechselt werden können, aber ganz anderer Natur sind, als diese (Fig. 42, Tafel IV). Ihre wahre Natur könnte nur durch gute Schliffe dieser Kügelchen ermittelt werden, wofür jedoch wohl nur schwer genügend grosse Objekte gefunden werden können.

Ein merkwürdiges, ziemlich seltenes Vorkommen von Krystallen hat A. Martens[1]) beschrieben (Fig. 43, Tafel IV). Ihr

1) Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing., XII.

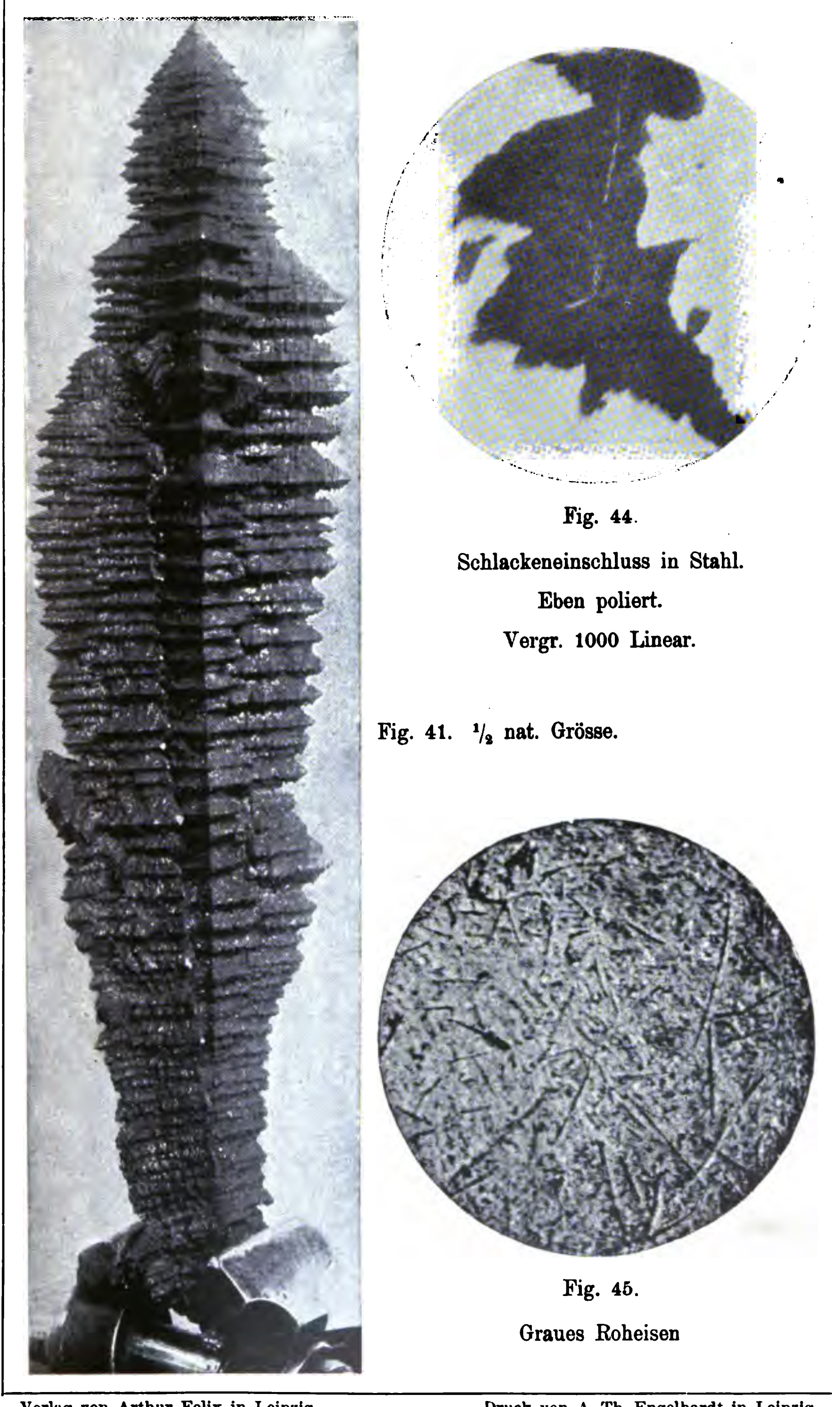


Fig. 44.

Schlackeneinschluss in Stahl.

Eben poliert.

Vergr. 1000 Linear.

Fig. 41. $^1/_2$ nat. Grösse.

Fig. 45.

Graues Roheisen

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.



Durchmesser betrug nur 0,02 mm, so dass ihre chemische Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

b) Schlacken. Was man gewöhnlich als Schlackeneinschlüsse bezeichnet, kann ziemlich verschiedener Natur sein. Abgesehen von zufälligen Einschlüssen, die aus Formmaterial u. s. w. bestehen, kommen neben thatsächlichen Schlackeneinschlüssen auch Ausscheidungen von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen (hauptsächlich FeO, MnO, FeS und MnS) vor.

Fig. 44, Tafel V, zeigt (nach Osmond) einen Schlackeneinschluss in einfach poliertem Stahl. Ähnliche Einschlüsse können nach Arnold auch aus Schwefeleisen bestehen. Das Auftreten der Oxyde und Sulfide wurde schon im vorigen Kapitel erwähnt.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass bei der Beurteilung von Hohlräumen grosse Vorsicht nötig ist. Was zunächst die Form anbelangt, so kann beispielsweise eine Schlackenader, welche quer zu ihrer Längsausdehnung abgeschliffen wurde, rundliche Gebilde geben, welche Blasenräumen ähnlich sehen. A. Martens, welcher diese Erscheinungen ausführlich bespricht,[1] sagt darüber weiter: Derartige Hohlräume können sowohl durch Wegätzen einer leicht angreifbaren Substanz entstanden, als auch Kunstprodukte sein. Der erste Fall kann z. B. eintreten, wenn Thomasschlacke in Adern eingewalzt war. Diese werden sich, da sie mit widerstehendem Materiale erfüllt sind, mehr oder weniger in ihrem ursprünglichen Querschnitte erhalten, beim Ätzen wird der Inhalt schnell angegriffen, und es bildet sich eine Vertiefung, „Pore". Der zweite Fall kann eintreten, wenn ein von einem Schleifkorn gestossenes Loch nicht vollkommen fortpoliert wird, und namentlich, wenn in einem solchen Loch später sich ein Kern festsetzt und nun eine Zeit lang in diesem Loche rollt. Dann kann sich eine rundliche Vertiefung mit flachem Boden und fast senkrechten Seitenwänden bilden, die man bei oberflächlicher Betrachtung für eine „Pore" halten kann.

Hierzu kommen noch Hohlräume, welche dadurch entstanden sind, dass beim Schleifen und Polieren ursprünglich vorhandene Gefügeelemente (z. B. Graphitblätter) ausfielen oder ausgerieben

1) Stahl u. Eisen 1892, Nr. 9.

wurden, deren Natur aber meist leicht an ihrer charakteristischen Form erkannt werden kann.

c) Graphit zeigt sich in Gestalt dunkler Blättchen von verschiedener Grösse, die im Schnitte gerade oder gekrümmte Linien darstellen. Oft fallen dieselben beim Schleifen aus, und man gewahrt unter dem Mikroskope Spalten, sogenannte „Graphitrisse“ (Fig. 45, Tafel V). Die Graphitblätter können, bei einer Dicke von 50 bis 100 μ, mehrere Millimeter lang und breit werden. Seltener kommt staubförmiger Graphit vor, doch dürfte auch dieser wahrscheinlich aus sehr kleinen Blättchen bestehen.

Fig. 46 u. 47, Tafel VI, zeigt (nach Martens) das Aussehen von Graphitblättchen, wie sie an der Bruchfläche von grauem Roheisen auftreten.

An Schliffflächen findet man den Graphit hauptsächlich in Querschnitten durch die Blätter. Diese Schnitte verlaufen bei grossen Blättern meistens gekrümmt. Oft sind beim Schleifen die Graphitblättchen ausgerieben worden, so dass nur die Spalten („Graphitrisse“) übrig bleiben.

Behrens hat folgende eigentümliche Erscheinungen beschrieben und auf Graphitausscheidungen gedeutet. Bisweilen sieht man auf Schliffflächen von Graueisen dünne Blättchen als scharfe, glänzende Rippen hervorragen, auch sieht man dergleichen glänzende Punkte. Sehr gewöhnlich ist beiderlei auf geätzten Schliffen (Fig. 48, Tafel VI), wo Rippen und Punkte aus mattgeätzten Riefen und Grübchen hervorragen. Man ist zunächst versucht, hierbei an Einmengung von hartem Ferrosilicium, oder auch an Phosphoreisen zu denken, und diesem das Hervorragen und das Glitzern dieser Objekte zuzuschreiben. Als ein gutes Beispiel für grössere hervorragende Blättchen mag Graueisen von Lowmoor genannt werden. Im Feinkorn-Kupoleisen sind Häufchen von Graphitschuppen gleichfalls eine gewöhnliche Erscheinung. Auf geätzten Schliffen erscheinen sie als Warzen, in kleinen flachen Grübchen liegend; aber auch auf polierten Schliffen können sie als warzenförmige Hervorragungen erscheinen. Härteprüfung unter dem Mikroskope lehrt, dass die glitzernden Punkte in diesen Häufchen und in den hervorragenden Rippen des grobkörnigen Graueisens für Ferrosilicium und Phosphoreisen viel zu weich sind. Ihre Härte bleibt meistens unter 2, niemals erreicht sie 4, die Härte von Eisen. Es bleibt hiernach kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dass die geringe



Fig. 46.

Graphitblatt aus Langloan I durch Lösung in Salzsäure gewonnen.
$^{1}/_{50}$ n. G.

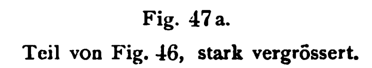


Fig. 47 a.

Teil von Fig. 46, stark vergrössert.

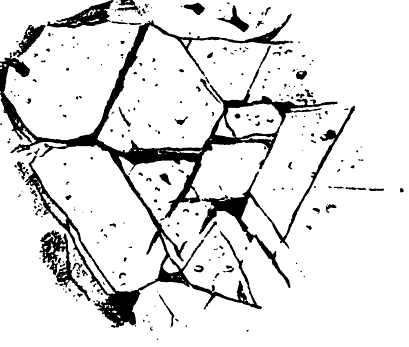


Fig. 47 b.
$^{1}/_{250}$ n. Gr.



Fig. 48.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Graph. Institut Jul. Klinkhardt, Leipzig.

Zerreiblichkeit des Graphites denselben befähigt habe, der Abschleifung mehr Widerstand zu leisten als das körnige Eisen.

Temperkohle (siehe das nächste Buch) bietet wenig mikrographische Unterschiede; sie ist amorph, während der Graphit bekanntlich im hexagonalen Systeme krystallisiert.

d) Ferrit. Die Benennung rührt von Howe her.

Er ist reines oder doch nahezu reines — mindestens kohlenstofffreies Eisen. Beim Reliefschleifen giebt er matte Politur, bei längerem Polieren, besonders wenn mit Gyps und Wasser nachgeschliffen wird, körnt er sich, und zwar um so schneller und tiefer, je weniger massig er auftritt. Wenn er grössere Massen bildet, schliesst er sich zu polyedrischen Körnern zusammen.

Beim Ätzpolieren treten die gleichen Erscheinungen schneller hervor; hierbei färbt sich der Ferrit nicht oder höchst schwach gelblich.

Ätzung mit Jodlösung führt zu demselben Resultate.

Ätzen mit Salpetersäure bringt die Körner gleichfalls zur Ansicht; dieselben erscheinen hierbei je nach Umständen gefärbt oder nicht gefärbt. Osmond teilt hierüber folgendes mit: Extraweiche Stahle mit verdünnter Salpetersäure (zwei Volumen Säure von 36° B. und 998 Volumen Wasser) eine halbe Stunde lang geätzt, zeigen einige Körner gelb oder braun gefärbt,[1]) andere werden rauh, andere bleiben unverändert. Der braune Überzug haftet beim Trocknen. Zwei Volumen Salpetersäure auf 100 Volumen Wasser giebt alle möglichen Färbungen in Übergängen (analog den Anlauffarben). Der farbige Überzug wird durch Abwischen zerstört. 20 Volumen Salpetersäure auf 100 Volumen Wasser lässt die Körnerstruktur erkennen, doch zeigt sich nach dem Abwischen keine Färbung.

Über die nähere Struktur dieser Ferritkörner haben namentlich die Untersuchungen von Stead Aufschluss gegeben. Beim tieferen Ätzen oder bei Anwendung besonderer Ätzmittel (Kupferammoniumchlorid (1 : 12 bis 1 : 30) erscheinen nämlich auf der Schlifffläche der Ferritkörner gesetzmässig angeordnete „Ätzfiguren“ (wie sie auf allen krystallisierten Körpern bei geeigneter Ätzung sichtbar werden), die bei starken Vergrösserungen wie Eindrücke

---

1) Die Färbungen rühren wahrscheinlich von einer dünnen Schichte von Oxyden oder basischen Salzen her.

aussehen, die mit einem winzig kleinen Würfel in den verschiedensten Stellungen auf einer weichen Unterlage hervorgebracht wurden. In jedem einzelnen Korn, also auf krystallinisch gleichwertigen Flächen, haben diese Ätzfiguren eine und dieselbe Form und Anordnung, während die Gestalt und Lage der Ätzfiguren in benachbarten Körnern im allgemeinen eine verschiedene ist. Hiermit ist eine wissenschaftliche Grundlage gefunden, um selbst unter schwierigen Umständen die Zahl und Grösse der einzelnen Ferritkörner zu ermitteln. Schwächere Vergrösserungen reichen nicht hin, die einzelnen nebeneinander liegenden Ätzfigürchen aufzulösen; hingegen erscheinen dann die einzelnen Ferritkörner teils hell, teils gelblich bis tiefbraun, ja manchmal selbst schwarz gefärbt. Die Ursache dieses optischen Verhaltens ist aus Fig. 49, Tafel VII, ersichtlich, in welcher verschiedene Ferritkörner im Schnitte schematisch dargestellt sind. Jedes derselben besteht aus einem regelmässig geschichteten Aggregat von Würfeln, deren Flächen unter verschiedenen Winkeln gegen die Schlifffläche gelagert sind. Liegen sie nahezu parallel zu diesen, so werden die senkrecht einfallenden Beleuchtungsstrahlen in den Tubus des Mikroskopes reflektiert, und die Flächen erscheinen hell. Anderen Falles aber werden die Lichtstrahlen mehr oder weniger zerstreut und die Ferritkörner erscheinen dem entsprechend verschieden dunkel.

Stead findet, dass die Gegenwart von Phosphor, Aluminium und besonders Silicium (in grossen Mengen) eine sehr deutliche Entwickelung der kubischen Elementarkrystalle dieser Ferritkörner hervorrufen.

Vorgreifend mögen schon hier einige weitere Beobachtungen Steads bezüglich der Ferritkörner mitgeteilt werden. Er fand, dass in fast kohlenstofffreiem Eisen und in sehr kohlenstoffarmem Stahle eine verlängerte Erwärmung auf 600 bis 750° C. (dunkle Rotglut) ein ausserordentlich grobkörniges Gefüge entwickelt, welches jedoch beim Erhitzen auf 900° C. oder darüber wieder in das normale, feinkörnige Gefüge übergeht.

Diese Erscheinung tritt in Stahl mit mehr als 0,20% Kohlenstoff nicht ein, so dass zwischen sehr kohlenstoffarmen und kohlenstoffreichen Stahlsorten ein durchgreifender Unterschied besteht.

Nach Stead ändern die Krystallachsen der aneinander liegenden Körner, welche sehr verschiedene Winkel gegeneinander bilden,

innerhalb des fraglichen Temperaturintervalles ihre Lage, bis sie in dieselbe Richtung fallen, während gleichzeitig die Trennungslinien zwischen den Körnern verschwinden, wobei also durch Aneinanderlagerung grössere Körner entstehen.

Hieraus folgt, dass bei Eisen mit weniger als 0,1 % Kohlenstoff längeres Erhitzen bei dunkler Rotglut zu vermeiden ist, was man früher für ganz ungefährlich hielt. Dieses Verhalten erklärt die Brüchigkeit und den groben Bruch, der manchmal bei sehr weichem Stahle auftritt, und für welchen die chemische Analyse bisher keinen Grund nachweisen konnte. — Wenn die Orientierung der einzelnen Krystallindividuen durchaus ganz oder wenigstens annähernd die gleiche ist, wozu das Material durch verlängerte Erhitzung auf die obige Temperatur geneigt ist, so wird das Metall brüchig. Es besitzt dann drei Richtungen geringer Widerstandskraft (Spaltungsrichtungen) parallel zu den Würfelflächen und daher senkrecht zu einander. Ist das Endprodukt ein Blech, so bricht es leicht durch einen Schlag längs zweier aufeinander senkrechten Richtungen. Die Bruchlinien folgen dann nicht den Stosslinien der Körner, sondern gehen durch die Körner und folgen den Spaltungsflächen der Krystalle und diese bieten — da sie alle in derselben Richtung liegen — der weiteren Ausdehnung des Bruches keinen Widerstand.

Sind hingegen die Krystallindividuen der aneinander stehenden Körner verschieden orientiert, so wird das Metall, wenn auch grob krystallinisch, doch nicht brüchig sein, und so kann es geschehen, dass ein grobkrystallinisches Stück Eisen weniger brüchig ist, als eines mit feinerem Korn, während unter gleichen Bedingungen der Krystallorientierung die feiner körnige Struktur einem zäheren Materiale entspricht.

Es ist sehr bemerkenswert, dass bei der oben erwähnten Brüchigkeit des weichen Stahles der Bruch unabänderlich unter 45° zur Walzrichtung erfolgt, und das Mikroskop zeigt, dass auch die Orientierung der Krystalle (die Spaltflächen) in durch Ausglühen brüchig gewordenem Metalle dieselbe ist. „Solches Material kann" — sagt Stead — „unter 180° gebogen und zusammengehämmert werden, wenn die Biegungslinie parallel oder senkrecht zur Walzrichtung liegt; es bricht aber leicht, wenn die Biegung unter 45° zur Walzrichtung[1]) erfolgt."

1) Also längs der Spaltlinien.

Und weiter: „Dies führt uns zum Schlusse, dass ebenso, wie das Licht ein latentes Bild auf der photographischen Platte hervorruft, das man nicht sehen kann, auch das Walzen im Stahle eine latente Disposition zum Krystallisieren in bestimmten Richtungen hervorruft, welche durch Ausglühen später entwickelt wird.[1])

Stead unterscheidet „interkrystalline“ Brüchigkeit (zwischen den Krystallwürfeln oder längs der Spaltungsflächen) und „intergranulare“ Brüchigkeit zwischen den Krystallkörnern. Man könnte selbe auch als „Spaltbrüchigkeit“ und „Kornbrüchigkeit“ bezeichnen.

Die intergranulare Brüchigkeit (Kornbrüchigkeit) folgt keinen bestimmten Richtungen und tritt typisch im Gusseisen auf. Nach Stead ist sie verursacht durch eine harte Membrane oder fremde Massen, welche die Körner einhüllen, oder aber sie resultiert aus einer unvollkommenen Kohäsion zwischen den Körnern, deren Ursachen gegenwärtig noch nicht ganz klar sind.

Obwohl tausende von Proben untersucht wurden, hat sich kein einziger Fall von interkrystalliner Brüchigkeit (Spaltbrüchigkeit) in Blechen gezeigt, die nicht nach dem Walzen ausgeglüht wurden. Die grobkörnige Struktur, welche bei längerem Erhitzen auf dunkle Rotglut auftritt, wird unabänderlich zerstört durch Erhitzen auf 900° C.; das Metall wird dann ausserordentlich zähe.

Die säulenförmige Struktur des Ferrites, gebildet aus säulenförmigen Gestalten des Eisens, welche von der Aussenfläche eines Barrens nach innen gerichtet sind, kann nach Stead sich anscheinend nur im Stahle entwickeln, dessen Kohlenstoff von der Oberfläche durch oxydierende Agentien bei einer Temperatur unter 850° C. entfernt wurde, und in keiner anderen Weise.

Beim Erhitzen auf 900° C. und schnellem Abkühlen geht dieselbe in die normale, gleichachsige Form über, und es wurde keine Wärmebehandlung aufgefunden, welche nun die säulenförmige Struktur wieder herstellen konnte.

Die Härte des Ferrites liegt nach Behrens zwischen 3,5 und 3,7 der Mohs'schen Skala.

Noch muss erwähnt werden, dass Saniter beim Ätzen von nahezu kohlenstofffreiem Eisen bei Rotglut (durch Eintauchen in

---

1) Dies steht vielleicht im Zusammenhange mit der Reisstheorie von Rejtö.

geschmolzenes Chlorcalcium) Anzeichen erhielt, dass bei hoher Temperatur keiner der Krystallwinkel des Eisens ein rechter ist, dass also unter diesen Umständen der Ferrit nicht in Würfeln krystallisiert. Dies würde für einen Dimorphismus des Eisens, also für das Vorhandensein allotroper Formen dieses Metalles sprechen.

e) Cementit (nach Howe) ist der härteste Bestandteil des Kohlenstoffstahles ($H = 6$). H. Behrens giebt seine Härte zwischen 5 und 7 an, was Osmond daher erklärt, dass die geringere Härte durch feinere Verteilung des Carbides bedingt sei, während sich die über 6 liegenden Angaben Behrens' auf chromhaltigen Cementit (aus Chromstahl), also auf einen ganz anders zusammengesetzten Körper beziehen. Die Schwankungen in der Härte des Cementites können aber auch teilweise durch verschiedene Zusammensetzung desselben (Polymerie) erklärt werden, worüber im nächsten Buche ausführlich gesprochen werden wird. Die grosse Härte dieses Formelementes ermöglicht es, den Cementit schon durch blosses Reliefpolieren sichtbar zu machen (blosses Behandeln mit Schmirgelpapier genügt hierzu). Er bildet auf solchen Schliffen die hochliegenden Teile. Natürlich darf er, um ihn zu erkennen, nicht so fein in einer weicheren Masse verteilt sein, dass das Auflösungsvermögen des Mikroskopes nicht mehr hinreicht, in welchem Falle er nur mehr auf chemischem Wege nachgewiesen werden kann.

Besonders deutlich ist er in Cementstahl entwickelt, woher eben sein Name rührt. Er bildet in demselben sowohl isolierte Gruppen von grossen, geradlinigen, nebeneinander liegenden Lamellen, als eben solche Gruppen, zu einem polygonalen Netzwerk vereinigt. Während früher Dr. Sorby und auch Osmond an der Identität der Cementite verschiedener Stahlsorten zweifelten, hat man heute eine solche, gestützt auf Analysen von Ledebur und mikroskopische Arbeiten (namentlich von Osmond) allgemein angenommen. Allerdings haben Arnold und Read im Lösungsrückstande nach Weyls Methode zwei Carbide unterschieden, das eine weiss und glänzend, das andere grau und matt; aber die Zusammensetzung beider ist gleich, und der Unterschied besteht wohl nur darin, dass die glänzenden Blättchen kompakt, die matten aber zuweilen weniger dicht gelagert und runzelig sind.

Ätzpolieren mit Gyps und Süssholzextrakt hat den Cementit — soweit es Osmond auch getrieben hat — nicht gefärbt.

Auch die Ätzung mit Jod bis achtmal angewendet, bewirkt keine Färbung; der Cementit zeigt sich bei senkrechter Beleuchtung silberweiss. Dasselbe gilt in der Kälte von Salpetersäure von 20 % während mindestens 40 Minuten, und solcher von 2 % während längerer Zeit.

Es mögen hier noch die Untersuchungen von H. Behrens und A. R. van Linge[1]) über Cementstahl ausführlicher mitgeteilt werden, weil sie nicht nur über die Zusammensetzung des Cementites Aufschluss geben, sondern auch ein schönes Beispiel für den Gang derartiger Untersuchungen bilden. Sie bemerkten beim Polieren von Cementstahl krummlinige Figuren einer härteren Substanz, welche durch Anlauffarben und durch Ätzen stärker hervorgehoben werden konnten. „Da die Ätzung recht wohl bis zu 0,3 mm Tiefe fortgesetzt werden konnte, liess sich Isolierung der harten Substanz versuchen. Bei einem ersten Versuche mit rauchender Salzsäure wurde eine Ausbeute von 2 % des angewendeten Rohstahles erhalten; besser geeignet erwies sich Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt. Hiermit stieg die Ausbeute auf 3,5 %, später, nachdem alle Vorsichtsmassregeln ausprobiert waren, auf 5 %. Während der ersten zwei Stunden bemerkte man verhältnismässig schwachen Geruch nach Kohlenwasserstoffen, später, wenn das Abfallen metallischer Teilchen beginnt, wird das entweichende Gas entschieden übelriechend, und zuletzt macht sich ein so starker Knoblauchgeruch bemerkbar, dass man trotz der Herstellungsweise aus bestem schwedischem Eisen und Holzkohle an Phosphorwasserstoff denken muss.[2]) Die losgetrennten metallischen Teilchen, denen ein wenig Kohle beigemengt ist, werden von Zeit zu Zeit durch Schütteln mit Wasser und Abgiessen abgesondert. Beigemengte Eisenteile werden durch Erwärmen mit 5 %iger Schwefelsäure entfernt und nach Aufhören der Wasserstoffentwickelung das übrig gebliebene metallische Pulver wiederholt mit Wasser geschüttelt und die trübe Flüssigkeit abgegossen, um Flocken von Kohle zu zerteilen und abzuschlämmen. Schliesslich muss man mehrmals mit destilliertem Wasser auskochen, um die letzten Reste von Säure und löslichen Eisenver-

1) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, S. 513.

2) Verfasser hat an Acetylen gedacht, doch haben weitere Untersuchungen von Behrens gezeigt, dass dieser Körper nicht auftritt, weshalb letzterer den üblen Geruch der Zersetzung eines Silicides zuschreibt.

bindungen wegzuschaffen, die das Präparat während des Trocknens missfarbig machen würden. Bei dem ersten und zweiten Auskochen trat nochmals starker Knoblauchgeruch auf. Nach dem Trocknen erschien der Rückstand als ein gröbliches hellgraues Pulver von starkem Metallglanz, an zerstossenes Spiegeleisen erinnernd. Von einem Stahlmagnete wurde es fast ebenso stark angezogen, wie grobe Feilspäne von Stabeisen. Die Härte wurde ein wenig höher gefunden, als die von Apatit, dagegen niedriger, als die von Fensterglas; sie kann zu 5,2 bis 5,3 angesetzt werden. Dabei erwies sich die Substanz so spröde, dass sie im Achatmörser leicht zu feinem Pulver zerrieben werden konnte. Unter dem Mikroskope kamen nicht Krystallkörner, sondern metallische Flitter und Drähte zum Vorschein."

„Eine vorläufige qualitative Untersuchung ergab einen hohen Gehalt an Kohlenstoff und einen geringen Gehalt an Phosphor, immerhin so viel, dass er mittels Ammoniummolybdates und Salpetersäure in dem Auszuge einer Schmelze mit Natriumcarbonat und Salpeter ohne Mühe nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Untersuchung, von Herrn van Linge ausgeführt, ergab 6,6 % Kohlenstoff.[1]) Nimmt man als mittleren Kohlenstoffgehalt des Rohstahles 0,74 % an (Stahl für Messer und Federn), so ergiebt sich eine Anhäufung in den harten Flittern auf das neunfache des mittleren Betrages, und in Anbetracht, dass unter günstigen Umständen die Ausbeute an harten Flittern sich auf 5 % des Rohstoffes beläuft, ein Kohlenstoffgehalt der Zwischensubstanz von höchstens 0,4 %. Die Härteprüfung lässt diesen Kohlenstoffgehalt noch zu hoch erscheinen. Auf geätzten Schliffen findet man durch Härteprüfung unter dem Mikroskope für die krummen Äste und Zweige die Härte = 5, für die Zwischensubstanz = 3,5 bis 3,7, das will sagen, gleich der Härte von Eisen mit 0,1 bis 0,2 % Kohlenstoff. Die Abweichung erklärt sich bei genauer mikroskopischer Untersuchung von Schliffen, die etwa 0,1 mm tief geätzt sind. Hierbei findet man zwischen den stark hervortretenden glänzenden Linien ein matteres und schwächeres Relief, stellenweise Würfelumrissen entsprechend. Bei fortgesetztem Ätzen wird es undeutlich und verschwindet schliesslich. Man hat es hier mit einer untergeordneten Anhäufung von Kohlenstoff zu thun,

1) Also genau der Formel Fe_3C entsprechend.

durch welche der Kohlenstoffgehalt der Zwischensubstanz um die Hälfte, oder gar noch weiter erniedrigt wird, und hat sich vorzustellen, dass bei der Behandlung mit Säuren zunächst weiches Eisen, darnach, gleichzeitig mit dem Auftreten übelriechenden Gases, die feinen harten Streifen und Blättchen angegriffen werden."

„Bemerkenswert ist der hohe Kohlenstoffgehalt des schwerlöslichen Carbides, welcher dem des kohlenstoffreichsten Weisseisens gleichkommt, welchem es auch an Farbe und Härte ähnlich ist. — Ob in der That aller Kohlenstoff gebunden ist, konnte bei der geringen Menge von Substanz nicht ermittelt werden; wahrscheinlich ist ein kleiner Teil in graphitischem Zustande eingemengt, da bei der Behandlung des Rohstahles mit Säuren ein wenig Kohle abgeschieden wurde. Ebenso muss unentschieden bleiben, ob der Phosphor bei der Bildung kohlenstoffreichen Carbides eine Rolle gespielt hat. Dass er sich in demselben angehäuft hat, darf als festgestellt gelten. Der Phosphorgehalt von Danemoraeisen kann zu 0,02 % angesetzt werden, und die gesamte Menge von hartem Carbid in rohem Cementstahl zu 10 %; ginge, wie es den Anschein hat, aller Phosphor in dasselbe über, so würde dies einen Phosphorgehalt des Carbides von 0,02 % ergeben."

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass der Cementit nicht in allen Fällen als reines Eisencarbid aufzufassen ist, sondern dass derselbe auch andere Verbindungen (Phosphiede) enthalten kann.

Der Cementit in Spiegeleisen ist nach den Untersuchungen von A. Martens hexagonal krystallisiert. Stead fand in einem manganarmen, langsam gekühltem Roheisen rhomboedrische Krystalle von Eisencarbid (Fig. 48, Tafel VI[1]).

Der Cementit ist magnetisch.

f) Martensit, Fig. 51, Tafel VII, sowie Fig. 52, 53 und 54, Tafel VIII (von Osmond nach dem bekannten Forscher A. Martens benannt) findet sich nur in gehärtetem Stahl. Er ist lange bekannt, nicht aber seine Struktur. Dr. Sorby spricht unter grösster Reserve von ausserordentlich feinen Körnchen. Prof. Behrens erwähnt bei manchen von ihm untersuchten Proben ein zartes

1) Journ. Iron and Steel Inst. 1898, Vol. I, p. 145; The Metallographist I, p. 336.

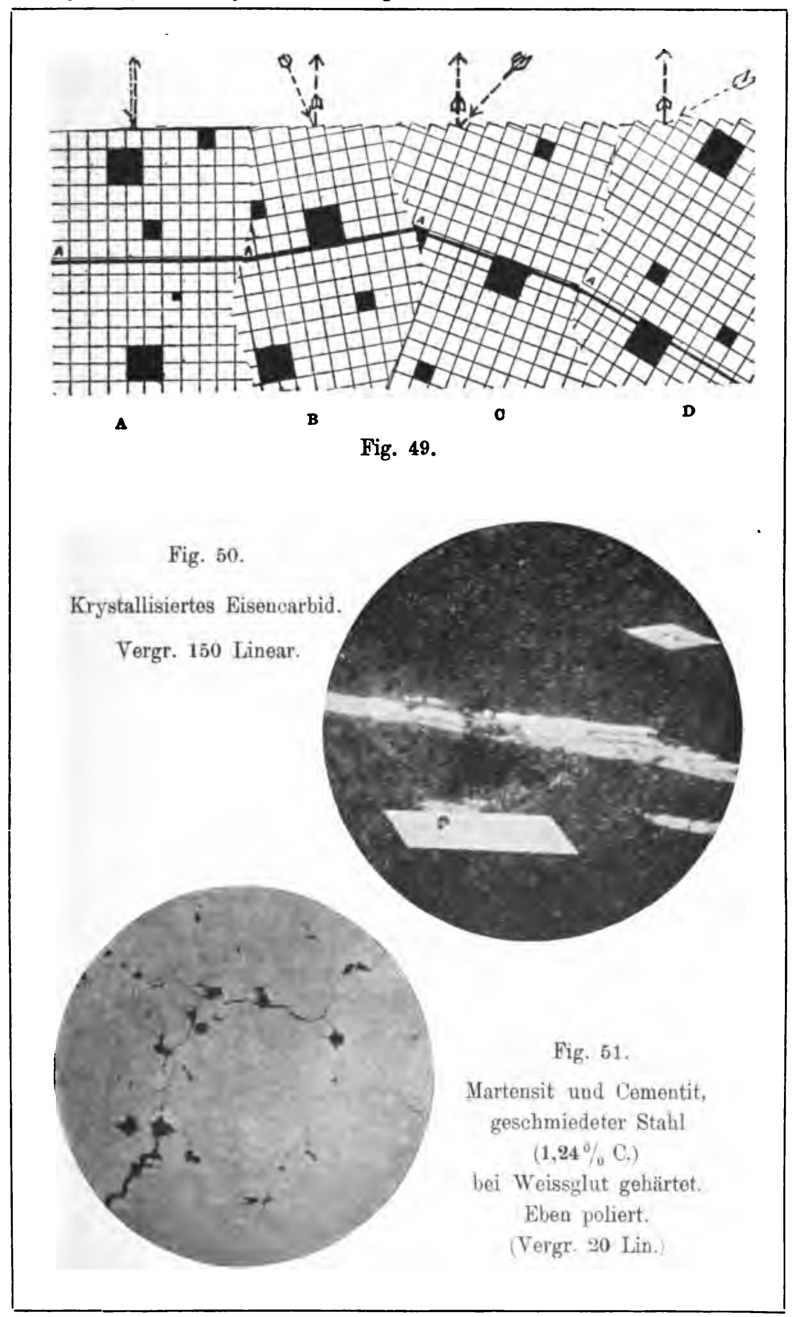


Fig. 49.

Fig. 50.

Krystallisiertes Eisencarbid.

Vergr. 150 Linear.

Fig. 51.

Martensit und Cementit, geschmiedeter Stahl (1,24 % C.) bei Weissglut gehärtet. Eben poliert. (Vergr. 20 Lin.)

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.



polygonales Netzwerk; aber dieses ist das Resultat oberflächlicher Entkohlung. Die Untersuchungen Professor Martens' bezüglich mehr oder weniger angelassenen Stahles zeigen die ungleiche Verteilung des Kohlenstoffes in demselben, aber nicht seine letzte Struktur. Osmond hat 1891 eine Photographie von mittelhartem Stahl, nach Ätzen mit Salpetersäure, bei schiefer Beleuchtung, publiziert, welche ziemlich deutlich ein Moiré erkennen lässt, hat es jedoch damals unrichtig erklärt. Wenn man sieht, dass das Korn des Bruches durch das Härten immer kleiner wird, bis es endlich bei den kohlenstoffreichsten Stahlsorten dem Auge ganz verschwindet, so wäre man geneigt, den gehärteten Stahl für amorph zu halten. Er ist jedoch, wie wir sehen werden, ausgezeichnet krystallinisch. Nehmen wir z. B. Stahl mit 0,45 % Kohlenstoff, erhitzen ihn auf 825° C. und härten ihn bei 720° in einer Kältemischung von —20° C. Durch das Reliefschleifen erscheint die Struktur nur undeutlich, was daher rührt, dass die Härte der Masse eine ziemlich gleichmässige ist; aber durch Ätzschleifen wird sie deutlich. Man sieht dann leicht vertiefte Gruppen von Nadeln oder richtiger geradlinigen Fasern parallel geordnet, die manchmal durch ein körniges oder wurmförmiges Füllwerk voneinander getrennt sind, manchmal auch nicht. Drei Systeme solcher Fasern, parallel zu den Seiten eines gleichseitigen Dreieckes, schneiden sich gewöhnlich und charakterisieren, nach Michel Levys Angaben, das kubische Krystallsystem. Hingegen hält Stead dafür, dass der Martensit im rhomboedrischen Systeme krystallisiert.

Der Martensit, durch Ätzschleifen erkennbar gemacht, zeigt mit Süssholzextrakt keine oder höchstens schwachgelbe Färbung. Hingegen färbt er sich — entsprechend seinem Kohlenstoffgehalte — schon beim ersten Tropfen Jodtinktur gelb, braun oder schwarz; die Fasern bleiben stets deutlich.

In Anbetracht der Ungleichheiten beim Färben und Ätzen wird man nicht behaupten können, dass der Martensit ein Primärbestandteil im strengsten Sinne sei.

Hingegen behält er seine Form eben so gut beim Härten von extra weichem Stahl, wie in den härtesten Stahlsorten, mit dem einzigen Unterschiede, dass — alles übrige gleich gesetzt — die Nadeln um so länger und deutlicher werden, je weniger Kohlenstoff das Metall enthält.

Der Kohlenstoffgehalt des Martensites schwankt zwischen 0,12 und 0,89 %, und hiernach ist auch die Färbung, welcher er mit Jod oder Salpetersäure annimmt, verschieden. Letztere ist bei den kohlenstoffreichsten Varietäten sehr bedeutend, erreicht aber nie jene des Cementites. (Er ritzt Glas und Feldspath.) Auch ist er magnetisch und polarmagnetisch.

Charpy[1]) bezeichnet den Martensit mit seinem Maximalkohlenstoffgehalt (0,89 %) als Hardenit und versteht somit unter Martensit einen (mit Eisen) verdünnten Hardenit.

g) Austenit (Fig. 55, Tafel VIII) nennt Osmond einen Bestandteil, der nur in kohlenstoffreichen Legierungen auftritt, die von sehr hoher Temperatur in Eiswasser abgekühlt wurden. Er enthält Kohlenstoff, und zwar wahrscheinlich als solchen gelöst.[2]) Dessen ungeachtet ist er so weich, dass er von einer Nadel, von Apatit und vielleicht auch von Flussspath geritzt wird.

Beim Planpolieren erscheint er schwach grau, während der Martensit silberweiss ist.

Reliefpolieren vertieft den Austenit nicht merkbar gegenüber dem Martensit.

Jodtinktur oder Salpetersäure färben ihn.

Mit wachsendem Kohlenstoffgehalte wächst der Gehalt an Austenit bis gegen 1,6 % C., bei weiter wachsendem Kohlenstoffgehalt scheidet sich immer mehr Carbid aus. Bei den günstigsten Härtungsbedingungen, die aber für jede Stahlsorte besonders ermittelt werden müssen, treten Martensit und Austenit in gleichen Mengen auf.

Der Austenit dürfte nicht magnetisch sein.

h) Perlit. (Fig. 56 u. 57, Taf. VIII.) Sorby hat zuerst unter dem Namen »pearly constituent« einen binären Bestandteil beschrieben, welcher aus abwechselnden harten und weichen sehr feinen Lamellen besteht; Howe hat ihn als Perlite bezeichnet. Dieser Körper zeigt bei schiefer Beleuchtung ein perlmutterartiges Irisieren (woher der Name rührt), wenn nur die weichen und angreifbaren Lamellen genügend tief ausgeschliffen sind. Nachdem die chemische Analyse in allen Stahlsorten, namentlich in den

---

1) Revue gén. des Sciences, 15. Januar 1897; The Metallographist I, p. 52 ff.

2) H. v. Jüptner a. a. O.

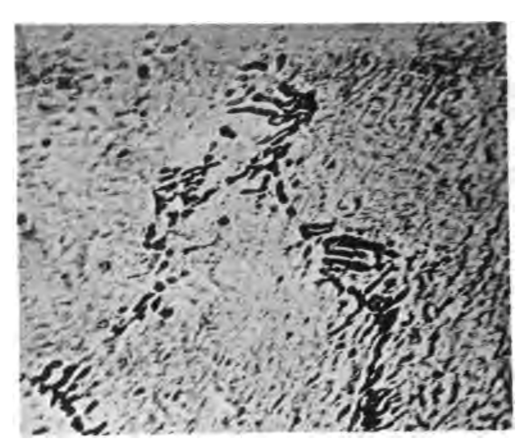


Fig. 52.

Martinit und Cementit.

(Geschmiedeter Stahl mit 1.24 % C, erhitzt und gehärtet bei 735 °.)

Ätzpolirt.

Vergr. 1000.

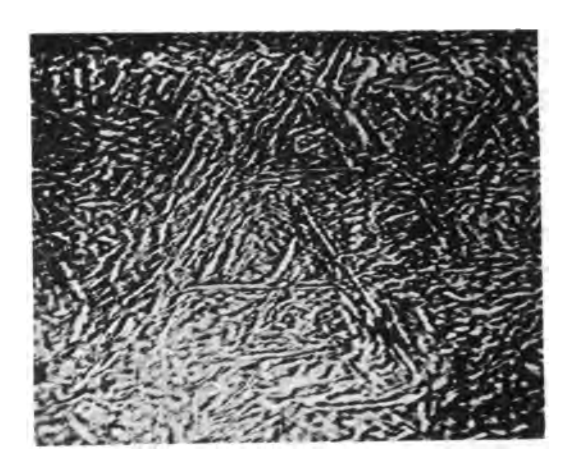


Fig. 53.

Martensit.

(Geschmiedeter Stahl mit 0.45 % C, auf 825° erhitzt und bei 720° gehärtet.)

Ätzpolirt.

Vergr. 1000.

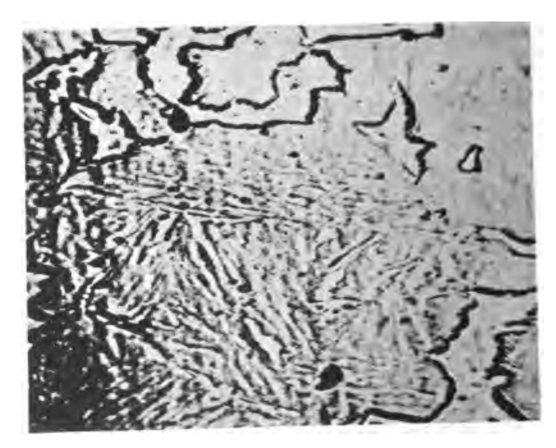


Fig. 54.

Martensit und Ferrit.

(Geschmiedeter Stahl mit 0.20 % C, auf 900° erhitzt und bei 720° gehärtet.)

Ätzpolirt.

Vergr. 1000.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.



Tafel VIII.



Fig. 55.

Austenit und Martensit.

(Cementstahl mit 1.50 % C, auf 1050° erhitzt und in Eiswasser gehärtet.) Ätzpolirt. Vergr. 1000.

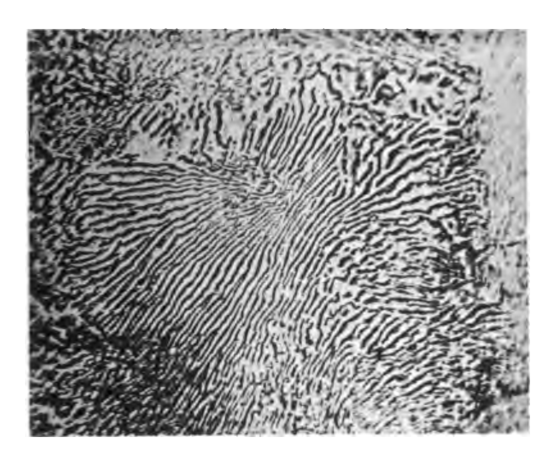


Fig. 56.

Perlit.

(Stahl mit ungefähr 1.00 % C, geschmiedet u. auf 800° angelassen.) Relief polirt. Vergr. 1000.

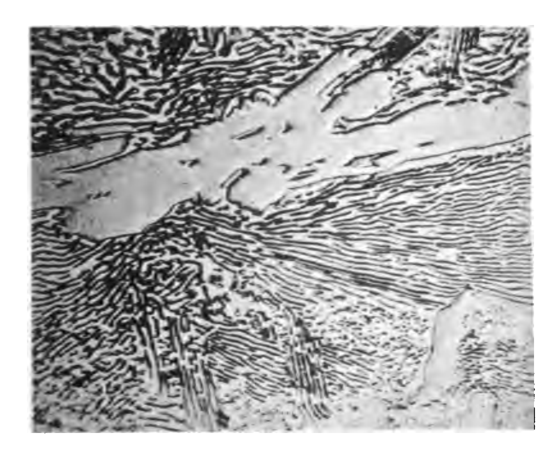


Fig. 57.

Perlit und Cementit.

(Cementstahl mit 1.50 % C, natürl.) Ätzpolirt. Vergr. 1000.

Graph. Institut Jul. Klinkhardt, Leipzig.

ausgeglühten, Cementit *(Fe_3C)* nachgewiesen hat, kam man allgemein zu dem Schlusse, dass der Perlit ein Gemenge von Cementit und Ferrit sei. Ist dies immer so? — Nimmt man beispielsweise einen harten Stahl mit 1,25 % Kohlenstoff, der bei 750° ausgeglüht wurde, und der fast ganz aus Perlit besteht, und schleift ihn auf Pergament mit Engelrot und Wasser, so erscheinen bei normaler Beleuchtung unter dem Mikroskope die abwechselnden Lamellen in jeder Beziehung klar. Meistens erkennt man die Lamellenstruktur (wie schon Dr. Sorby bemerkte) sehr gut, findet sie aber sehr ungleichmässig entwickelt und oft mit so schwachem Relief, dass die photographische Reproduktion bei 800facher Vergrösserung vollständig der Klarheit entbehrt. Dies führt zu der Vermutung, dass die abwechselnden Lamellen nicht immer einen Härteunterschied aufweisen, welcher dem von Cementit und Ferrit entspricht. Aber auch die absolute Dicke der Lamellen kann hierbei eine Rolle spielen, und die feinsten unter ihnen, welche höchstens eine Dicke von 0,1 μ erreichen, können nicht genug widerstandsfähig gegen das Polieren sein, sei es, weil die Engelrotkörner relativ zu grob sind, sei es, weil die Lamellen zu brüchig sind. Aber setzen wir den Versuch mit Ätzschleifen fort. Die dem Engelrot schlecht widerstehenden Inselchen werden kaum verändert; dagegen beginnen sich nach einigen hundert Umdrehungen viele derselben zu färben, und die Farbe geht im weiteren Verlaufe von Gelb nach Braun, Purpur und Blau über. In jedem einzelnen Augenblicke sind die Farben der einzelnen Inselchen sehr verschieden. Ferner kann auf einem und demselben Inselchen, welches durch die Orientierung der Lamellen charakterisiert ist, die Patina zusammenhängend sein und alle Streifen erkennen lassen, oder nicht zusammenhängen, wobei die ungefärbten Lamellen vertieft oder erhaben sein können. Mit Jod erhält man ganz ähnliche Resultate. Aber weder Ferrit noch Cementit zeigen unter diesen Umständen sowohl mit Süssholzextrakt als mit Jodtinktur eine Färbung. Wir haben somit einen neuen primären Bestandteil vor uns, welchen Osmond zu Ehren eines der ersten Pioniere der Metallographie, Dr. Sorby, „Sorbit" nennt.

Die oben erwähnten Thatsachen zeigen, dass die abwechselnden Lamellen des Perlites aus Cementit und Sorbit, oder aus Sorbit und Ferrit, oder aus zwei verschieden gefärbten Sorbiten, oder endlich aus Cementit und Ferrit mit oder ohne zwischengelagertem

Sorbit bestehen können. Osmond glaubt, obwohl er es bei der Schwierigkeit der Untersuchung nicht sicherstellen kann, dass Ferrit und Cementit nie in unmittelbare Berührung treten. Es ist übrigens nach dem, was man vom Cementitgehalte eines Stahles weiss, und nach der Fläche, welche der Cementit auf dem Präparate einnimmt, wahrscheinlich, dass ein Teil des Cementites im Sorbit so fein verteilt ist, dass selbst eine 1000fache Vergrösserung nicht hinreicht, ihn zu erkennen.

Perlit findet sich nur in ausgeglühtem Stahle. Beim Reliefpolieren erscheint der Perlit gegenüber dem Ferrit erhöht.

Neben dem oben beschriebenen blätterigen Perlit unterscheidet Osmond noch eine andere Erscheinungsform dieses Gefügebestandteiles, den er als körnigen Perlit bezeichnet. Seine Bestandteile sind dieselben, wie die des blätterigen Perlites, nur dass sie nicht in Lamellen, sondern in Körnern auftreten. Mit der mangelnden lamellösen Struktur fehlt natürlich auch das Farbenspiel, und aus diesem Grunde hat Oliver Arnold für die körnige Varietät den Namen Perlit beanstandet, und dafür die Bezeichnung Sorbit vorgeschlagen. Dieser Name wurde jedoch schon früher zur Bezeichnung eines anderen Formelementes gewählt, weshalb seine Anwendung in diesem Falle nur zu Missverständnissen führen könnte, also keineswegs zu empfehlen ist.

Blätteriger Perlit tritt besonders schön in Stahl auf, der von hoher Temperatur aus ungestört recht langsam abkühlen gelassen wurde. Der körnige Perlit findet sich hingegen in Stahl, der bis zu einer relativ niedrigen Temperatur herabgeschmiedet, oder nur zu einer niederen Temperatur wieder erhitzt wurde.

i) Sorbit (Osmond) tritt nur als Gefügeelement des Perlites auf. Seine mikroskopischen Reaktionen sind oben bereits mitgeteilt; über seine chemische Zusammensetzung ist jedoch nichts näheres bekannt und bei dem Mangel eines Verfahrens zur Trennung ist dieses Problem auch nicht leicht zu lösen. Da ihn Jodtinktur färbt, enthält der Sorbit sicher Kohlenstoff. Bedenkt man, dass der Kohlenstoff des Stahles nicht gänzlich im Cementit enthalten ist, so kommt man auf den Gedanken, dass die Kohle des Sorbites eine Art Härtungskohle ist,[1]) welche bei der

1) Siehe drittes Buch.

Müller'schen Methode gasförmig entweicht und Salpetersäure relativ schwach färbt. Er scheint übrigens eine Art Übergangsglied zwischen Martensit und Cementit darzustellen.

k) Troostit (Osmond) tritt in mittelhartem Stahle am deutlichsten auf. Denken wir uns ein Metall mit 0,45 % Kohlenstoff auf 825° C. erhitzt und bei 690° C. gehärtet. Beim Schleifen mit Engelrot auf Pergament zeigen sich Kerne en relief, vertiefte Partien, und zwischen beiden schnurförmige Zwischenlagen von mittlerer Härte. Nach dem Ätzschleifen erkennt man, dass die harten Kerne Martensit, die vertieften Partien aber Ferrit sind. Hingegen zeigen die dazwischen liegenden Bänder Anlauffarben. Aber sie färben sich weniger schnell als Sorbit und die Farben geben ein unregelmässiges, marmorartiges Bild. Ihre Struktur ist fast amorph, leicht granuliert und warzig.

Jodtinktur wirkt ähnlich.

Osmond hat diesen Bestandteil, nach dem bekannten französischen Gelehrten Troost, Troostit genannt.

Man sieht, dass der Troostit den Übergang zwischen weichem Eisen und gehärtetem Stahle bildet. Aber, wie der Sorbit ist er gegenwärtig nur durch die mikrographischen Reaktionen bestimmt, und seine genaue chemische Konstitution bleibt erst zu ermitteln.

Hiernach ergeben sich zur Erkennung der mikrographischen Gefügeelemente folgende charakteristische Eigenschaften:

1. Reliefpolieren lässt die härtesten Bestandteile, also namentlich den Cementit im Relief erscheinen.

Um das Gefüge des Ferrites deutlich zu erhalten, empfiehlt es sich manchmal, beim Reliefpolieren ausser Engelrot auch Wienerkalk zu benutzen.

2. Ätzpolieren mit Wienerkalk und Süssholzextrakt oder mit Ammoniumnitrat. Es erscheinen hierbei:

a) nicht gefärbt: Ferrit, Cementit, Martensit und Austenit,

b) gefärbt: Martensit, Austenit, Troostit, Sorbit.

Der Martensit nimmt nur eine gelbliche Farbe an und ist durch seine krystallinische Form gekennzeichnet. Ein weniger geübter Beobachter könnte Martensit und Perlit verwechseln, da beide im schief auffallenden Lichte irisieren und auch ihre Ge-

fügeelemente von gleicher Grösse sein können. Die Unterscheidung ist jedoch leicht, denn die Nadeln des Martensit sind geradlinig und schneiden sich mehrfach, während die Plättchen des Perlites gekrümmt sind, und sich nicht schneiden. Ferrit und Cementit besitzen grossen Härteunterschied, weshalb ersterer tief, letzterer hoch liegt. Der Troostit färbt sich weniger und langsamer als der Sorbit; das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden ist jedoch, dass ersterer nur Begleiter des Martensites ist, während letzterer den Cementit und Perlit begleitet.

3. Ätzen mit Jodtinktur. Es erscheinen hierbei:

a) ungefärbt: Ferrit und Cementit,

b) gefärbt: Sorbit, Troostit, Martensit und Austenit.

Von den Gefügeelementen, welche bei Gegenwart anderer Grundstoffe als Kohlenstoff und Eisen auftreten, sollen hier bloss jene von hochhaltigem Manganstahl und Nickelstahl erwähnt werden. Beide Stahlarten zeigen weder Perlit noch Martensit. Manganstahl besteht im wesentlichen aus polyedrischen Körnern, durchschnitten von einem bis zwei Spaltensystemen, welche sich in ihrem Verhalten mehr dem Austenite nähern. Nach langsamer Abkühlung sind die Körner vom Cementit umhüllt, bei rascher Abkühlung hat der Cementit nicht Zeit auszusaigern, so dass nichts davon zu entdecken ist. Ganz ähnlich verhält sich Nickelstahl. — Dass die Auffassung dieser Gebilde als Austenit-ähnlich richtig ist, werden wir später, bei Besprechung des Verhaltens solcher Stahlsorten beim Abkühlen u. s. w., sehen.

In Spezialstahlen treten nicht selten krystallinische harte Ausscheidungen auf, die man heute als „Cementit“ bezeichnet. Da dieselben jedoch häufig eine von gewöhnlichen Cementiten abweichende Zusammensetzung besitzen, wird es wohl bald nötig werden, denselben andere Namen beizulegen. Über solche und andere Ausscheidungen in den Eisenlegierungen wird im dritten Buche einiges mitgeteilt werden.

Viertes Kapitel.

Zusammenhang zwischen mikrographischer Zusammensetzung, dem Kohlenstoffgehalte und der thermischen Behandlung der Eisenlegierungen.

Sehen wir von den nicht metallischen Formelementen, welche in den Eisenkohlenstofflegierungen auftreten (Hohlräume, Schlacke) ab, so finden wir, dass die Art und Menge der in einer solchen Legierung auftretenden Gefügeteilchen sowohl von ihrer Zusammensetzung als von der ihrer thermischen Behandlung abhängt.

Graphit und freier Cementit findet sich nur in kohlenstoffreichen Legierungen, freier Ferrit nur in kohlenstoffarmen. Martensit und Austenit treten nur in gehärteten Eisensorten auf, Perlit hingegen nur in langsam erkaltetem oder ausgeglühtem Materiale.

Perlit oder Martensit können sowohl neben freiem Ferrit als neben freiem Cementit vorkommen, während diese beiden letzteren Formelemente nie nebeneinander auftreten.

Alle diese Erscheinungen sprechen für die Entstehung dieser verschiedenen Gebilde aus flüssigen oder festen Lösungen, wie wir später noch genauer sehen werden. Doch ist es schon jetzt begreiflich, dass aus einer konzentrierteren Lösung von Kohlenstoff und Eisen nur ersteres Element (als Graphit), aus einer sehr eisenreichen Legierung nur dieses (Ferrit), aus einer konzentrierten Eisencarbidlösung in Eisen nur Eisencarbid (als Cementit) abgeschieden werden kann, dass also Ferrit und Cementit nicht nebeneinander zur Abscheidung gelangen können. Nach dieser Auffassung müssen wir den Martensit als eine feste Lösung von Eisencarbid in Eisen auffassen, wofür wir später noch mancherlei Gründe beibringen werden. Der Perlit entspricht dann dem eutektischen Gemenge von Ferrit und Cementit, und thatsächlich hat Ponsot 1859 an eutektischen Gemengen von farbigen Salzen und Eis gezeigt, dass dieselben aus abwechselnd gelagerten Krystallen von Eis und Salz bestehen; letzteres kann wasserfrei oder ein Hydrat sein.

In manchen Fällen gestatten die mikroskopischen Untersuchungen über die Art, in welcher die Abscheidung der fraglichen Gefügeelemente erfolgte, nähere Aufschlüsse zu gewinnen. Ganz besonders interessant sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von H. Behrens,[1]) weshalb wir auf dieselben näher eingehen wollen.

Bei grauem Roheisen ist der gebundene Kohlenstoff ungleich verteilt; man erkennt dies an der ungleichmässigen Färbung beim Anlaufen, dem ungleichen Angriffe beim Ätzen und an der ungleichen Härte nach erfolgtem Glühen und Ablöschen. Bis zu rotbräunlicher Farbe angelassen, zeigen feinkörnige Varietäten von Graueisen rechtwinkelige Krystalliten aus violett angelaufenen Sphäroiden und einem gelben oder orangefarbenen Netzwerk zusammengesetzt. Die dunklere Anlauffarbe gehört dem leichter und schneller anlaufenden kohlenstoffreichen Eisen an, und da dieses bei niederer Temperatur schmilzt, als kohlenstoffarmes Eisen, können die Sphäroide nicht wohl Globuliten, die Stränge des Maschenwerkes nicht wohl Mutterlauge sein, obwohl beide im mikroskopischen Bilde diesen Eindruck machen. Ätzung mit schwacher Salpetersäure oder Chromsäure färbt die Sphäroide dunkel, indessen das Netzwerk stark angegriffen wird. Die lehrreichsten Bilder erhält man durch Ätzung mit Salzsäure. Säure von 1,2 spezifischem Gewicht kann man zwei bis drei Minuten lang wirken lassen; stärkere Säure, die sehr klare Bilder liefert, muss nach 30 Sekunden abgespült, und die Ätzung, wenn nötig, wiederholt werden. Die kohlenstoffreichen Gefügeteile bleiben in der Salzsäure weiss und glänzend, während kohlenstoffarmes Eisen grau und matt wird. Es stellt sich nunmehr heraus, dass in den meisten Proben von grobkörnigem Graueisen und in vielen Proben von Feinkorneisen, die kohlenstoffarmen Stellen an das Vorkommen von Graphitblättchen gebunden sind, während andere Proben daneben deutlich krystallinisches Gefüge zeigen, oder doch Anfänge desselben, da, wo die Graphitblättchen minder dicht verstreut sind. — Da der Gehalt des Graueisens an gebundenem Kohlenstoffe (0,5 bis 1,5 %) nicht viel von dem des Stahles abweicht, so war Härtbarkeit und ein gewisses Mass von Schmiedbarkeit zu erwarten. Hierauf gerichtete Versuche zeigten, dass beide Eigen-

---

1) Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

schaften allem Graueisen zukommen, aber in ungleichem Masse. Grobkörniges Graueisen (Lowmoor) scheint bei flüchtiger Prüfung nach dem Ablöschen eben so weich, wie zuvor; zerschlägt man eine abgelöschte Probe zu grobem Pulver, so lassen sich hierin harte Körner nachweisen, die im Pulver von nicht abgelöschten Stücken fehlen. Die Schmiedbarkeit ist sehr gering.

Mittelkörniges und feinkörniges Graueisen lassen sich gleichmässiger härten und leichter schmieden, ohne die Biegsamkeit und Elastizität von geschmiedetem Cementstahl zu erreichen, den es oft an Härte übertrifft.

Durchschnitte von Graphitblättchen sind gewöhnlich an einer oder an beiden Seiten von einem verwaschenen Saume begleitet, der sich bei der Prüfung durch Anlassen oder Ätzen mit Salzsäure als kohlenstoffarmes Eisen erweist. Es handelt sich hier um eine Erscheinung, die den lichten Höfen entspricht, von denen Mikrolithen und Krystalliten vieler Hochofenschlacken und vieler glasreichen Gesteine umgeben sind. Man könnte annehmen, dass hier wie dort spontane Ausscheidung stattgefunden habe, und dass die trübenden krystallinischen Teilchen in der nächsten Umgebung grösserer Krystalle von letzteren angezogen und aufgenommen worden seien. Gegen diese Auffassung ist geltend zu machen, dass neben einer Mehrzahl von trüben Gläsern mit klaren Höfen noch eine ansehnliche Minderzahl von klaren, durch Eisen gefärbten Gläsern mit farblosen Höfen bekannt ist.

Mit grösserer Wahrscheinlichkeit kann, wie Behrens glaubt, zur Erklärung der Höfe das Verhalten übersättigter Lösungen gegen Krystalle der im Übermass gelösten Salze herangezogen werden. Dies scheint jedoch nicht richtig zu sein, denn das Einbringen von Krystallkeimen in übersättigte Lösungen bewirkt nur ein Auskrystallisieren des Salzüberschusses — weiter nichts.

Kohlenstoffreiches Weisseisen kann durch Umschmelzen bei hoher Temperatur in Graueisen umgewandelt werden. Hierbei spielt langsames Erkalten eine Rolle; doch scheint die Ausscheidung von Graphit durch Aufnahme von Silicium eingeleitet zu werden. Das Mikroskop giebt über diesen Vorgang wenig Aufschluss.

Die mikrochemische Untersuchung der früher erwähnten Höfe lehrt, dass dieselben siliciumhaltig sind; ob in höherem Grade als

die dazwischen liegenden kohlenstoffreicheren Stellen bleibt dahingestellt, ist jedoch wahrscheinlich, weil nach Wedding[1]) die nicht selten in den Graphitblättchen eingeschlossenen Eisenpartikel häufig mehr Silicium enthalten, als die Hauptmasse. Als gewiss darf hingestellt werden, dass die Ausscheidung bis zur völligen Erstarrung des Graueisens ihren Fortgang nimmt, da sonst die Entstehung der kohlenstoffarmen Höfe unmöglich sein würde. Dies geht übrigens auch daraus hervor, weil derselbe im grauen Roheisen ziemlich gleichmässig verteilt erscheint, während, wenn die Ausscheidung schon vorher beendet wäre, sich der Graphit wegen seines geringeren spezifischen Gewichtes an der Metalloberfläche anreichern müsste.

Näheres über diese Vorgänge werden wir später erfahren.

Das gruppenweise Auftreten von graphithältigen Eisenpartikeln im halbierten Roheisen deutet übrigens darauf hin, dass schon vor Beendigung der Graphitabscheidung eine Trennung der Eisenmasse in zwei verschiedene Partien stattfinden könne.

Aber nicht allein die chemische Zusammensetzung, sondern auch die thermische Behandlung der Eisenlegierungen ist von bedeutendem Einflusse auf die Art der Gefügeelemente, welche in denselben auftreten.

So ist die Graphitabscheidung bei 1130° C. beendet. Wird ein Roheisen von einer höher liegenden Temperatur plötzlich unter diese abgekühlt, so wird die Graphitabscheidung plötzlich unterbrochen und das Eisen wird daher weniger Graphit enthalten, als wenn es langsam abgekühlt worden wäre. Hätte das Eisen so wenig Kohlenstoff enthalten, dass die Abscheidung überhaupt erst bei 1130° C. stattgefunden hätte, so wird das plötzlich abgekühlte Metall keinen Graphit enthalten und weiss werden, während es bei langsamer Abkühlung grau oder doch halbiert erschienen wäre.

Ganz ähnlich sind die Vorgänge im festen Metalle, nur dass in diesem die Umwandlungstemperaturen zwischen den einzelnen Formelementen meist je nach der Zusammensetzung variieren. Hierher gehört die Umwandlung von Austenit in Martensit, die Ausscheidung von Cementit oder Ferrit aus Martensit, sowie endlich die Umwandlung von Martensit in Perlit.

---

1) Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl. 1, S. 29.

Lässt man das Metall bis über diese Umwandlungstemperaturen sich langsam abkühlen (oder anwärmen), so vollziehen sich diese Umwandlungen, während sie nicht erfolgen, wenn die Abkühlung unter die betreffende Umwandlungstemperatur rasch (durch Abschrecken) erfolgt.

Auf diesem Verhalten beruhen jene Erscheinungen, welche man als Härten und Anlassen (Adoucieren) des Stahles bezeichnet, und von welchem später ausführlich gesprochen werden soll.

Wir haben schon im zweiten Kapitel des ersten Buches die kritischen Punkte, Temperaturen und Temperaturzonen, besprochen und im siebenten Kapitel erwähnt, dass solche kritische Punkte nicht allein in flüssigen, sondern auch in festen Lösungen auftreten. Auch wurde gezeigt, dass durch Verbindung der gleichartigen kritischen Punkte die Lösungskurven entstehen.

Fig. 58 stellt diese Lösungskurven nach den neuesten Bestimmungen von Roberts-Austen[1]) für Eisen-Kohlenstoff-Legierungen dar. *A B* entspricht der Erstarrung von Eisen, wobei es dahingestellt sein mag, ob reines Eisen oder eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen zur Abscheidung gelangt. *B D* entspricht der Ausscheidung von Graphit und *a B c* der Erstarrung einer eutektischen Legierung von 4,3 % Kohlenstoff und 95,7 % Eisen.

Die kritischen Punkte, welche in den festen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen auftreten, entsprechen den folgenden Kurven:

G O entspricht dem mit A_3 bezeichneten kritischen Punkte; bei demselben wird während der Abkühlung Ferrit aus Martensit abgeschieden.

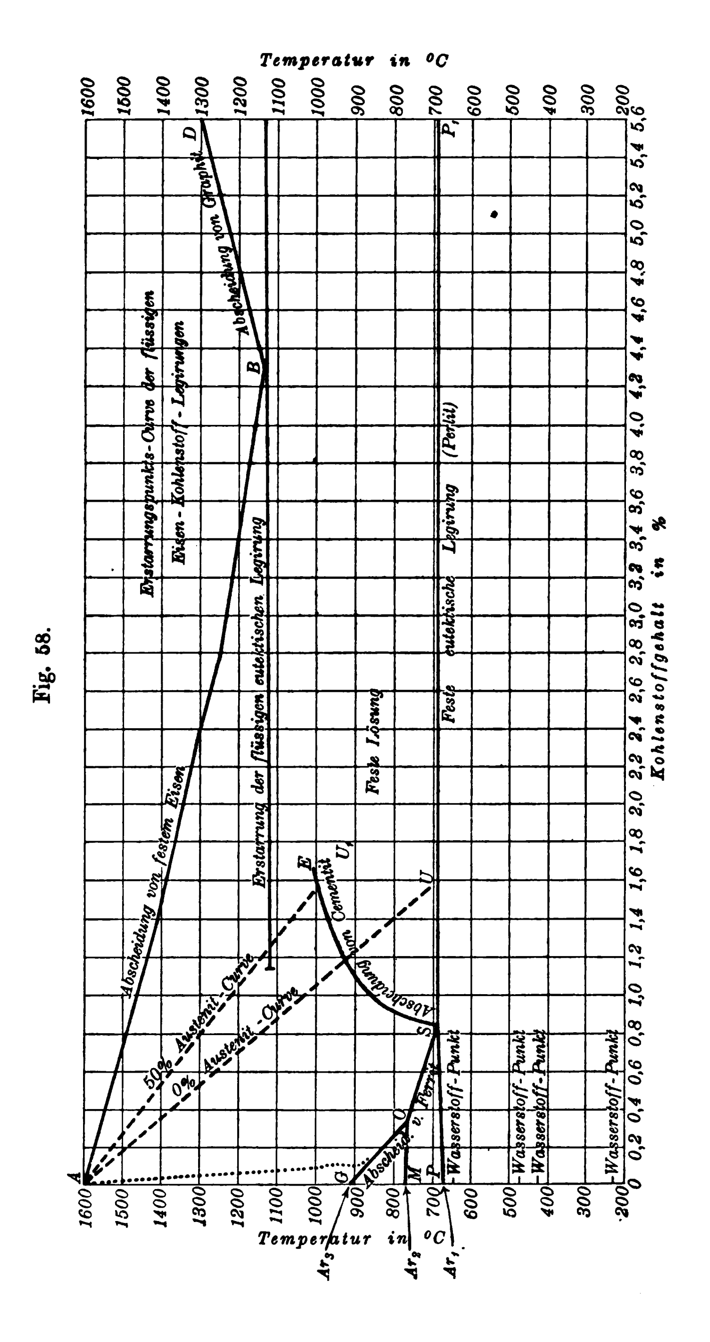
M O repräsentiert die mit A_2 bezeichneten kritischen Punkte; auch hier scheidet sich Ferrit aus Martensit ab. Der horizontale Verlauf dieser Linie könnte dieselbe als eine eutektische erscheinen lassen, doch werden wir später eine andere Erklärung für dieselbe kennen lernen.

O S entspricht den mit $A_{2,3}$ bezeichneten kritischen Punkten; auch hier findet Ferritabscheidung statt.

---

1) Fifth Report to the Alloys Research Committee of the Inst. of Mech. Eng.

Fig. 58.



Temperatur in °C
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
Kohlenstoffgehalt in %
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
3,6
3,8
4,0
4,2
4,4
4,6
4,8
5,0
5,2
5,4
5,6
Erstarrungspunkts-Curve der flüssigen Eisen-Kohlenstoff-Legirungen
Abscheidung von Graphit
Erstarrung der flüssigen eutektischen Legirung
Abscheidung von festem Eisen
Feste Lösung
Feste eutektische Legirung (Perlit)
50% Austenit-Curve
0% Austenit-Curve
Abscheidung von Cementit
Abscheid. v. Ferrit
Wasserstoff-Punkt
Wasserstoff-Punkt
Wasserstoff-Punkt
Wasserstoff-Punkt
A
B
D
E
S
G
M
O
P
U
U_1
P_1
Ar_3
Ar_2
Ar_1

S E, einer Reihe von kritischen Punkten entsprechend, die keine besondere Bezeichnung erhalten haben, wird durch die Abscheidung von Cementit aus Martensit verursacht. Der Nachweis dieser Kurve wurde von Osmond zunächst nicht durch Ermittelung kritischer Temperaturen, sondern durch mikroskopische Untersuchung geführt. Härtet man beispielsweise Stahl mit 1,5 % Kohlenstoff so stark als möglich, etwa durch Eintauchen in Eiswasser, so ergiebt sich, je nach der Härtungstemperatur, ein sehr verschiedenes mikroskopisches Bild. Erfolgt die Härtung bei 1100° C. oder bei noch höherer Temperatur, so findet man nur Spuren von Cementit; erfolgt die Härtung bei 800° C., so ist der Cementit reichlich vorhanden; das Eisencarbid muss sich daher bei einer zwischen diesen Grenzen liegenden Temperatur abzuscheiden beginnen. Erhitzt man eine Stange desselben Stahles an einem Ende auf 1100° C., während das andere Ende unter der dunklen Rotglut bleibt, härtet in Eiswasser und untersucht einen Längsschnitt unter dem Mikroskope, so fehlt der Cementit an dem am meisten erhitzten Ende; er beginnt an einem gewissen Punkte, der einer bestimmten Abschreckungstemperatur entspricht, zu erscheinen, seine Menge wächst mit sinkender Härtungstemperatur bis zu einem bestimmten, von der Zusammensetzung des Stahles abhängigen Werte, und endlich tritt statt Martensit Perlit auf. Was nun das Auftreten eines kritischen Punktes bei der Abscheidung von Cementit und Martensit betrifft, so darf nicht vergessen werden, dass diese Abscheidung innerhalb eines grossen Temperaturintervalles erfolgt, dass die hierbei auftretende Wärmeentwickelung somit wohl nur wenig bemerklich und daher leicht zu übersehen sein wird. Dennoch wurde sie sowohl von Osmond als von Roberts-Austen in mehreren Fällen bei verschiedenen Stahlsorten beobachtet. Dass dies nicht immer der Fall ist, rührt wohl daher, dass wir es hier häufig mit übersättigten Lösungen zu thun haben, bei welchen ja das Entstehen oder Ausbleiben von Ausscheidungen vom Vorhandensein oder Fehlen von Krystallkeimen abhängt.

$P S P^1$ entspricht der Umwandlung des Martensites in Perlit, und zwar repräsentiert PS den kritischen Punkt A_3, $S P_1$ aber die kritischen Punkte $A_{1, 2, 3}$.

Die Linie $A U$ endlich — vom Verfasser mit Zugrundelegung zweier Angaben Osmond's eingezeichnet — ist die 0 %-Auste-

nit-Kurve, d. h. sie umfasst Temperaturen, bei welchen die Umwandlung des Austenites in Martensit gerade vollendet ist. Eine ähnliche hypothetische Linie $A U_1$ — die 50 %-Austenit-Kurve (die sich jedoch nur auf eine einzige Angabe Osmond's stützt — würde dem Auftreten gleicher Mengen von Austenit und Martensit entsprechen.

Nach dem oben gesagten kommen Martensit und Austenit — nach unserer Auffassung also feste Lösungen von Eisencarbid, beziehungsweise von elementarem Kohlenstoffe im Eisen — neben einander vor. Schon auf S. 106 haben wir gesehen, dass beim halbierten Roheisen schon während des Erstarrens eine Trennung der Masse in zwei verschieden zusammengesetzte Teile wahrscheinlich ist, da sonst das häufige Auftreten von abwechselnden weissen und grauen Partien in solchem Roheisen nicht verständlich wäre. Man hat es da offenbar mit dem gleichzeitigen Auftreten mehrerer, nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten zu thun, wie ein solches thatsächlich auch bei manchen wässerigen Lösungen beobachtet wurde. So scheiden sich nach G. L. Newth,[1]) wenn einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat eine starke wässerige Ammoniaklösung (spez. Gew. = 0,880) unter Schütteln zugesetzt wird, wie bei Wasser und Öl zwei besondere Schichten ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst das Kaliumcarbonat etwa 37 Volumprozent der Ammoniaklösung, während letztere etwa 6 % der Kaliumcarbonatlösung aufnimmt. Die Löslichkeit jeder Flüssigkeit in der anderen wächst mit steigender Temperatur und die Löslichkeitskurven schneiden sich bei 43°, oberhalb welcher Temperatur die Lösungen in allen Verhältnissen mischbar sind. Ein geringer Zusatz von Wasser vermehrt gleichfalls die gegenseitige Löslichkeit. Bei einem Zusatz von 12,9 % Wasser hören die besonderen Phasen oberhalb 10° zu existieren auf, während bei einem Zusatz von 18,1 % Wasser die Flüssigkeiten bei allen Temperaturen oberhalb 0° in jedem Verhältnis mischbar sind. Unterhalb dieser kritischen Temperatur abgekühlt, wird die klare Lösung sofort trübe und trennt sich in zwei Flüssigkeiten.

---

1) Chem. Soc. 5. April 1900.

Selbstverständlich gehen beim Erwärmen dieselben Veränderungen wie beim Abkühlen, aber im entgegengesetzten Sinne, vor sich; doch fallen die kritischen Punkte, welche beim Erwärmen auftreten (Calescenzpunkte) nicht genau mit den bei der Abkühlung auftretenden (Recalescenzpunkte) zusammen, indem erstere stets etwas höher liegen, als letztere. Man bezeichnet erstere mit Ac (also Ac_1, Ac_2, Ac_3, $Ac_{1,2}$, $Ac_{1,2,3}$), letztere mit Ar (also Ar_1, Ar_2, Ar_3, $Ar_{1,2}$ und $Ar_{1,2,3}$).

Reines Eisen besitzt nur die Punkte A_1 und A_2, Legierungen zwischen 0 und etwa 0,25 % C. zeigt die Punkte A_1, A_2 und A_3; zwischen 0,25 und 0,82 % C. treten nur zwei kritische Punkte ($A_{1,2}$ und A_3) auf, und Stahl mit mehr als 0,82 % C. hat nur einen (unter allen Umständen auftretenden) deutlichen kritischen Punkt ($A_{1,2,3}$).

Die Bezeichnung $A_{1,2}$ und $A_{1,2,3}$ bedeutet, dass man sich diese Punkte als Doppel-, beziehungsweise Trippel-Punkte vorstellt, in welchem die Punkte A_1 und A_2, resp. A_1, A_2 und A_3 zusammenfallen. Die Gründe, welche für diese Annahme sprechen, werden wir später kennen lernen.

Es muss noch erwähnt werden, dass sich die fraglichen Umwandlungen nicht genau bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles vollziehen, und dass die angegebenen kritischen Temperaturpunkte die Maxima der Wärmeentwickelung (oder Wärmebindung) innerhalb dieses Temperaturintervalles vorstellen.

Auch ist noch auf ein merkwürdiges Verhalten sehr kohlenstoffarmer Eisenlegierungen hinzuweisen, das wir am besten an einem von Howe und Sauveur beobachteten Beispiele studieren können, nämlich an einem Stahl mit 0,09 % Kohlenstoff:

Mikrographische Zusammensetzung von Stahl mit 0,09 % C.

Härtungstemperatur	Martensit	Ferrit	Cementit	Perlit
Ober Ar_3	77 %	23 %	0 %	0 %
Zwischen Ar_3 und Ar_2 . .	27 %	73 %	0 %	0 %
Zwischen Ar_2 und Ar_1 . .	11 %	89 %	0 %	0 %
Unter Ar_1 oder langsam abgekühlt	0 %	90 %	0 %	10 %

Ober Ar_3 besteht der Stahl aus 77 % Martensit und 23 % Ferrit. Der Martensit enthält aber nur eine sehr geringe Menge von Kohlenstoff (beziehungsweise Eisencarbid). Er nimmt beim Ätzen mit Jod oder Salpetersäure eine lichtgelbe Farbe an und ist nicht sehr hart, da er noch leicht mit einer Nadel geritzt werden kann. Zwischen Ar_3 und Ar_2 besteht der Stahl aus 27 % Martensit, die in unregelmässigen Körnern in der Grundmasse von freiem Ferrit verteilt sind. Der Martensit dieser Probe ist viel härter als der vorige und wird beim Ätzen ganz dunkel gefärbt. Er ist sehr hart, bildet nach dem Polieren auf einer weichen Unterlage ein deutliches Relief und kann durch eine Nadel nicht geritzt werden. Zwischen Ar_2 und Ar_1 verringert sich die Martensitmenge noch weiter, indem sie hier nur 11 Volumprozente der ganzen Masse beträgt. Während der Verzögerung Ar_2 haben sich etwa 15 % des Ferrites, welcher bei höherer Temperatur in Martensit enthalten war, abgeschieden, wodurch die Menge des freien Ferrites auf 89 % erhöht wurde. Nach dem Abschrecken unter Ar_1 zeigt das Strukturbild 10 % Perlit und 90 % freien Ferrit. Während des kritischen Punktes Ar_1 verschwinden die oberhalb dieses Punktes vorhandenen 11 % Martensit unter Bildung von 10 % Perlit und 1 % Ferrit. Ebenso ist auch das Kleingefüge desselben Stahles nach langsamer Abkühlung beschaffen. Abschrecken unter der kritischen Zone bewirkt somit weder eine Änderung in der Temperatur noch in der relativen Menge der Bestandteile. Dies gilt für jeden Stahl.

Ober Ar_3 können sich (nach Sauveur) 0,12 Teile Kohlenstoff mit 99,88 Teilen Eisen (wenn man einfachheitshalber annimmt, dass der Stahl nur Kohlenstoff und Eisen enthalte) oder rund 1 Teil Kohlenstoff mit 800 Teilen Eisen zu Martensit vereinigen. Der Martensit kann nicht mehr Ferrit aufnehmen, und wenn der Stahl weniger als 0,12 % Kohlenstoff enthält, so ist der Überschuss an Eisen unabsorbiert als freier Ferrit zugegen. Zwischen Ar_3 und Ar_2 finden wir 0,25 Teile Kohlenstoff auf 99,75 % Eisen oder 1 Teil Kohlenstoff auf 400 Teile Eisen. In dieser Temperaturzone kann der Martensit nicht mehr Ferrit assimilieren, ein vorhandener Überschuss bleibt frei. Zwischen Ar_2 und Ar_1 ist die Ferritmenge, welche sich mit Kohlenstoff zu Martensit vereinigen kann, noch kleiner, nämlich 0,5 % Kohlenstoff auf 99,5 % Eisen oder 1 Teil Kohlenstoff auf etwa 200 Teile Eisen. Ist mehr Ferrit

vorhanden, so bleibt er unabsorbiert. Hier haben wir einen Punkt, der Sättigungspunkt des Kohlenstoffes (oder Carbides) für Eisen genannt werden könnte.

Hieraus folgt aber die bemerkenswerte Thatsache, dass sehr kohlenstoffarme Eisenlegierungen auch oberhalb Ar_3 noch freien Ferrit enthalten können, und dieselbe wird durch die folgenden Beobachtungen Osmond's an Stahl mit 0,14 % Kohlenstoff, 0,045 % Silicium, 0,018 % Schwefel, 0,01 % Phosphor und 0,19 % Mangan bestätigt.

Erhitzungs- und Härtungstemperatur in °C.	Martensit	Ferrit	Ungefährer C-Gehalt des Mart.	Teile *Fe* auf 1 Teil C.
Auf 960° erhitzt, bei 670° (zwischen Ar_1 und Ar_2) abgeschreckt	14 %	86 %	1,0 %	99,00
Auf 960° erhitzt, bei 770° (zwischen Ar_2 und Ar_3) abgeschreckt	24 %	76 %	0,58 %	171,41
Auf 960° erhitzt, bei 820° (Mitte von Ar_3) abgeschreckt	46 %	54 %	0,30 %	332,33
Erhitzt und abgeschreckt bei 1000° C.	61 %	39 %	0,23 %	433,78
Erhitzt und abgeschreckt bei 1340° C.	90 %	10 %	0,16 %	624,00

Dies führt zu der zwingenden Annahme, dass bei sehr weichem Stahle auch ober Ar_3 ein kritischer Punkt (Ar_4) existieren muss, der aber offenbar wegen der unbedeutenden Wärmeentwickelung schwer zu beobachten ist. Die Kurve, welche dieser Punktreihe entspricht, wurde in Fig. 58 in ihrem voraussichtlichen Verlaufe punktiert eingezeichnet; sie verbindet die Kurve *GO* mit dem Schmelzpunkte *A* des reinen Eisens.[1]) Allerdings wäre es auch möglich, dass die geringen Ferritmengen, welche beim Erhitzen kohlenstoffarmen Eisens über Ar_3 zurückbleiben, verschwinden würden, wenn das Material lange genug auf Ar_3 erhitzt wird, da ja die Reaktionen in festen Lösungen sehr langsam verlaufen. Zur endgiltigen Entscheidung sind also weitere Untersuchungen erforderlich.

1) Der Verfasser hat sie schon 1898 (Journ. Iron Steel Inst., Vol. I) in seiner Arbeit „The Solution Theory of Iron and Steel" angedeutet.

In welcher Weise sich das Kleingefüge von Stahl mit höheren Kohlenstoffgehalten mit der Härtungstemperatur ändert, ist aus den folgenden, von Sauveur (und teilweise von Howe) gegebenen Daten zu ersehen:

Stahl mit 0,21 % Kohlenstoff.

Härtungs-temperatur in °C.	Lage der Härtungstemperatur gegen die kritischen Punkte	Kleingefüge Martensit %	Ferrit %	Perlit %
880	Ober Ar_3	100,0	0,0	0,0
836		100,0	0,0	0,0
797		100,0	0,0	0,0
761		100,0	0,0	0,0
733		100,0	0,0	0,0
714	Anfang von Ar_3	97,20	2,80	0,0
713		86,00	14,00	0,0
698	Mitte von Ar_3	70,20	29,80	0,0
652	Zwischen Ar_3 und Ar_1	35,20	64,80	0,0
650		30,80	69,20	0,0
633		32,00	68,00	0,0
626		31,50	68,50	0,0
620	Anfang von Ar_1	30,00	68,40	1,60
600	Ende von Ar_1	4,00	78,50	17,50
595		2,00	75,80	22,20
575	Unter Ar_1	0,0	78,90	21,10
532		0,0	76,80	23,20
512		0,0	77,00	23,00
340		0,0	77,40	22,60
263		0,0	75,20	24,80
200		0,0	76,40	23,60

Stahl mit 0,85 % Kohlenstoff.

Härtungstemperaturen	Martensit %	Ferrit %	Cementit %	Perlit %
Ober Ar_2	100,0	0,0	0,0	0,0
Zwischen Ar_2 und Ar_1	56,0	44,0	0,0	0,0
Unter Ar_1	0,0	50,0	0,0	50,0

Stahl mit 0,8 % Kohlenstoff und mehr.

%	Härtungstemperatur	Martensit[1] %	Ferrit %	Cementit %	Perlit %
0,80	Ober Ar_1	100,0	0,0	0,0	0,0
	Unter Ar_1	0,0	0,0	0,0	100,0
1,20	Ober Ar_1	94,0	0,0	6,0	0,0
	Unter Ar_1	0,0	0,0	8,0	92,0
2,50	Ober Ar_1	80,0	0,0	20,0	0,0
	Unter Ar_1	0,0	0,0	23,0	77,0

Wie man sieht, fallen die Mikrostrukturänderungen im allgemeinen mit den kritischen Punkten genau zusammen. Ausnahmen hiervon bilden nur die Abscheidung von Ferrit in sehr kohlenstoffarmen Eisensorten und die Umwandlung von Austenit in Martensit, resp. die Abscheidung von freiem Cementit aus Martensit, wie schon früher erwähnt wurde.

Fünftes Kapitel.

Mikroskopisches Gefüge der Schlacken.

Der Vollständigkeit wegen möge hier noch das Kleingefüge der Schlacken wenigstens andeutungsweise besprochen werden. Die ausführlichsten diesbezüglichen Untersuchungen rühren von J. H. L. Vogt in Christiania[2]) her, und sind allen, welche sich hierfür interessieren, zum eingehenden Studium zu empfehlen.

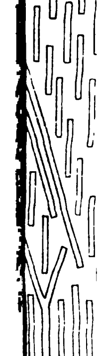
Die mikroskopische Untersuchung der Schlacke erfolgt, ebenso wie die der Gesteine, an Dünnschliffen.

1) Und teilweise auch Austenit, der zur Zeit der Durchführung obiger Untersuchungen noch nicht bekannt war.

2) Verhandlungen der k. schwed. Akad. d. Wissenschaften 1884, Bd. 9, Nr. 1, Jernkontorets Annaler 1885 „Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen", Christiania 1892.

Die in den Schlacken von Vogt nachgewiesenen Mineralien (von denen einige in natürlichen Gesteinen nicht vorzukommen scheinen) sind fast ausschiesslich als Krystallskelette ausgebildet, und zwar hauptsächlich wegen der in der Praxis der Schmelzöfen unvermeidlichen raschen Abkühlung. Wird aber durch das Zusammentreffen besonderer Umstände das Abkühlungsstadium über etliche Stunden hinaus verlängert, oder dauert es gar Tage lang, so entstehen, wie ja auch die Arbeiten anderer Mineralsynthetiker beweisen, vollkommen ausgebildete Krystalle.

Vogt hat in den Schlacken folgende Mineralien nachgewiesen:



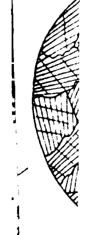
. 63.

A. Pyroxen-Gruppe $[\breve{R}O . SiO_2]$.

Augit, hauptsächlich in schwedischen Hochofenschlacken, in welchen frei ausgebildete Augitkrystalle nicht selten sind. Sie erscheinen oft in den Typen Fig. 59, 60, 61 u. 62, Tafel IX. Er krystallisiert monoklin, seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$m\,[(Mg, Fe)\,O,\ Ca O,\ 2\,Si O_2] + n\,[(Mg, Fe)\,O,\ (Al, Fe)_2\,O_3,\ Si O_2].$$

Schliffe durch die Krystalle erscheinen häufig in den Formen Fig. 63, 64 u. 65, Tafel IX.



Man unterscheidet thonerdefreie und thonerdehaltige Augite. Erstere schwanken zwischen der Zusammensetzung

$$3\,Ca\,Si\,O_3 + Mg\,Si\,O_3 = Ca\,Mg\,Si_2\,O_6 + Ca_2\,Si_2\,O_6$$

(einem Maximal-Kalkgehalte entsprechend) und

$$Ca\,Si\,O_3 + 3\,Mg\,(Fe)\,Si\,O_3 = Ca\,Mg\,(Fe)\,Si_2\,O_6 + Mg_2\,(Fe_2)\,Si_2\,O_6$$

(bei einem Maximalgehalte von $Mg\,O$ und $Fe\,O$).

Fig

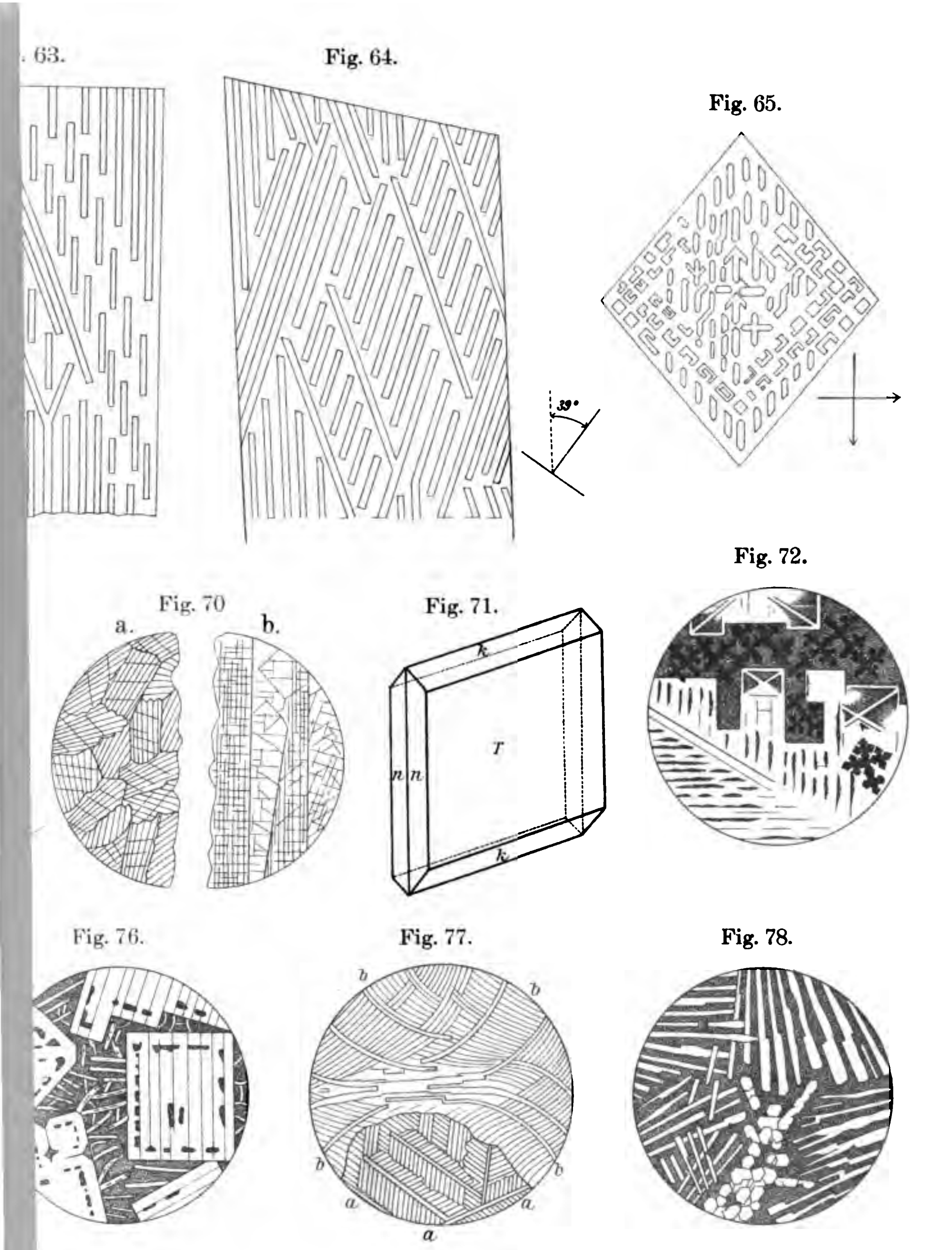
Letztere entsprechen der Formel:

$$R\,Si\,O_3 + n\,Al_2\,(Fe_2)\,Si_3\,O_9.$$

Augit kommt zur Abscheidung, wenn die Zusammensetzung der Schmelzmasse annähernd $R\,Si\,O_3 + n\,Al_2\,Si_3\,O_9$ entspricht; während bei einer Zusammensetzung $R\,Si\,O_3 + n\,Al_2\,O_3$ andere Mineralien (Olivin, Melilith und Gehlenit, Magnesiaglimmer, Plagioklas u. s. w.) auftreten.

Thonerde und Eisenoxyd scheinen in den Pyroxenen eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

Enstatit ($Mg\,O$-Pyroxen) kann in stark $Mg\,O$-haltigen Bisilikatschlacken vorkommen; er gehört zu den selteneren



Techn.-art. Anst. von Alfred Müller in Leipzig.

Schlackenbestandteilen. Er krystallisiert rhombisch, seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $Mg\,O\,Si\,O_2$ darstellen. Frei entwickelte Krystalle wurden bisher nicht gefunden. Fig. 66, Tafel IX, zeigt zwei Schnitte parallel und senkrecht zur Hauptachse.

Daneben tritt noch eine dimorphe, mono- oder asymetrische $Mg\,Si\,O_3$-Varietät auf.

Das $Mg\,Si\,O_3$ ist nämlich ebenso wie das Kalksilikat ($Ca\,Si\,O_3$) polymorph und erscheint:

1. allein oder mit $Fe\,Si\,O_3$, rhombisch, als Enstatit,
2. monosymetrisch oder asymetrisch als Magnesia-Pyroxen.

Wollastonit ($Ca\,O$-Pyroxen) wurde in freien Krystallen nicht nachgewiesen. Er krystallisiert monoklin, Formel: $Ca\,O$, $Si\,O_2$. Fig. 67, Tafel IX, zeigt sein Aussehen in Schliffen.

Rhodonit ($Mn\,O$-Pyroxen) bildet, im Gegensatze zu den beiden vorhergehenden, leicht grosse und wohlbegrenzte Krystalle. Nach seiner Zusammensetzung ($Mn\,O$, $Si\,O_2$) tritt dieses Mineral hauptsächlich in manganreichen Bisilikatschlacken auf (hauptsächlich in sauren Bessemerschlacken aus manganreichem Roheisen). Fig. 68 u. 69, Tafel IX, zeigt solche Krystalle, Fig. 70, Tafel IX, das Aussehen von Schliffen.

B. Olivin-Gruppe $[(\ddot{R}\,O)_2 \,.\, Si\,O_2]$.

Hierher gehören:

Forsterit	$(Mg\,O)_2 \,.\, Si\,O_2$
Eigentlicher Olivin	$(Mg\,O, Fe\,O)_2\,Si\,O_2$
Fayalit (Eisen-Olivin)	$(Fe\,O)_2\,Si\,O_2$
Tephroit (Mangan-Olivin)	$(Mn\,O, Fe\,O)_2\,Si\,O_2$
Monticellit (kalkreicher Olivin) . .	$(Ca\,O, Mg\,O)\,Si\,O_2$.

Alle diese Mineralien krystallisieren im rhombischen Systeme, haben ungefähr dieselben Achsenverhältnisse und stehen sowohl in krystallographischer wie in chemischer Hinsicht einander sehr nahe. Reiner Kalk-Olivin ist bisher weder in der Natur noch in Kunstprodukten gefunden worden.

Aus $Mg\,O$, $Fe\,O$ oder $Mn\,O$ reichen Schmelzmassen von einer Zusammensetzung, welche ungefähr dem Singulosilikate entspricht, krystallisieren Olivin-Mineralien mit Leichtigkeit aus. Sie bilden oft fein entwickelte Krystalle von der in Fig. 71, Tafel IX, abgebildeten Gestalt. Im Schliffe erscheinen sie wie in den Fig. 72 u. 73, Tafel IX (Fayalit und Magnetit) und Fig. 74, Tafel IX (Magnesia-Olivin) abgebildet.

C. Melilith-Skapolith-Gruppe.

Die hierher gehörigen Mineralien:

Melilith . . . . . . $(RO)_{12}(Al_2O_3)_2(SiO_2)_9$
Gehlenit . . . . . . $(RO)_3(Al_2O_3)(SiO_2)_2$

und Åkermanit, $(RO)_4(SiO_2)_3$, ein neues relativ kalk- und kieselsäurereiches Mineral, krystallisieren tetragonal.

In den obigen Formeln ist RO hauptsächlich CaO mit Na_2O und K_2O neben geringen Mengen MgO, FeO und MnO Die Zusammensetzung des neuen tetragonalen Minerales, das sich in krystallographischer und optischer Beziehung dem Melilith und Gehlenit anreiht, entspricht $(RO)_4(SiO_2)_3$. Hierin ist RO hauptsächlich CaO neben etwas MgO, MnO und FeO.

Alle diese Mineralien haben annähernd gleiches Achsenverhältnis und krystallisieren, wie die Olivine, in ein und demselben Typus. Sie treten in Singulo-Silikatschlacken auf und sind ziemlich häufig als freie Krystalle entwickelt. Ihr Aussehen in Schliffen ist aus den Fig. 75 u. 76, Tafel IX ersichtlich.

Die wichtigste und charakteristischeste Base der Melilithreihe ist CaO, doch muss ein Teil derselben durch MgO, MnO, FeO oder Na_2O vertreten sein. Letztere Basen befördern auch die Krystallisation. Bei der Erstarrung geht die Hauptmenge des Kalkes in die Melilithmineralien, die Hauptmenge der Magnesia aber in die Mutterlauge, weshalb später häufig Olivin ausgeschieden wird.

Bei relativ hohem Gehalt an MgO und niederem CaO-Gehalte scheidet sich jedoch als erstes Mineral Olivin aus. Die Grenze zwischen der Melilith- und Olivin-Ausscheidung in Bezug auf das Verhältnis $CaO:(Mg, Mn, Fe)O$ ist von der Silicierungsstufe des Magma unabhängig.

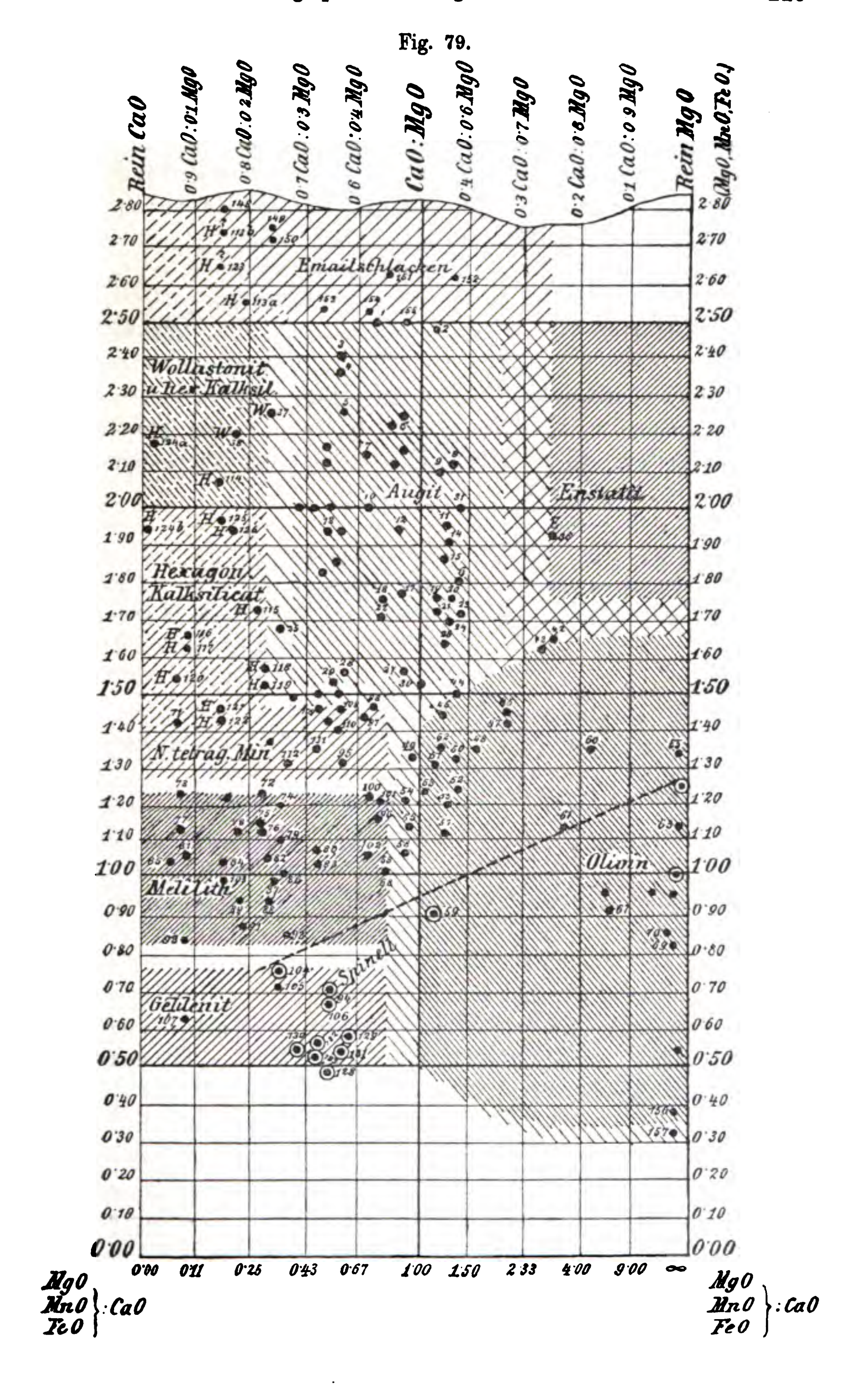
Die Melilithmineralien sind als Gemenge von

Gehlenitsilikat . . . . $R_3(Al_2)Si_2O_{10}$ und
Åkermanitsilikat . . . . $R_4Si_3O_{10}$

aufzufassen. Man erhält so folgende Reihe:

1. Gehlenit (basischestes Glied der Gruppe),
2. Zwischenglied zwischen Gehlenit und optisch negativem Melilith,
3. optisch negativer Melilith,
4. optisch isotroper Melilith,
5. Zwischenglied zwischen optisch isotropem und positivem Melilith,
6. optisch positiver Melilith,
7. Zwischenglied zwischen optisch positivem Melilith und Åkermanit,
8. Åkermanit.

Fig. 79.


Rein CaO
0·9 CaO : 0·1 MgO
0·8 CaO : 0·2 MgO
0·7 CaO : 0·3 MgO
0·6 CaO : 0·4 MgO
CaO : MgO
0·4 CaO : 0·6 MgO
0·3 CaO : 0·7 MgO
0·2 CaO : 0·8 MgO
0·1 CaO : 0·9 MgO
Rein MgO
(MgO, MnO, FeO)
Emailschlacken
Wollastonit u. ähnl. Kalksil.
Augit
Enstatit
Hexagon. Kalksilicat
N. tetrag. Min.
Melilith
Olivin
Spinell
Gehlenit
2·80 2·70 2·60 2·50 2·40 2·30 2·20 2·10 2·00 1·90 1·80 1·70 1·60 1·50 1·40 1·30 1·20 1·10 1·00 0·90 0·80 0·70 0·60 0·50 0·40 0·30 0·20 0·10 0·00
0·00 0·11 0·25 0·43 0·67 1·00 1·50 2·33 4·00 9·00 ∞
MgO MnO FeO : CaO
MgO MnO FeO : CaO

Ein neues hexagonales Kalksilikat, das für sich eine Gruppe bildet, findet sich in kalkreichen Schlacken, die zwischen 1,45 bis 2,5 Silikaten liegen. Mikroskopische Bilder von Schliffen sind in Fig. 77 u. 78, Tafel IX dargestellt. Die Zusammensetzung dieses Schlackenbestandteiles ist $Ca\,O, Si\,O_2$. Dieses Silikat tritt also, ebenso wie $Mg\,O\,Si\,O_2$, dimorph (als Wollastonit und hexagonales Kalksilikat) auf.

Glimmer kommt nur selten in Schlacke vor.

Das gleiche gilt vom Willemit, $(Zn\,O)_2\,Si\,O_2$.

Spinell (Pleonast) von der Zusammensetzung $R\,O\,.\,Al_2\,O_3$ krystallisiert tesseral und findet sich in stark basischen thonerdereichen Hochofenschlacken. Meist erscheint er in Oktaedern und wird von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Flusssäure nicht angegriffen. In Hochofenschlacken tritt derselbe hauptsächlich als $Mg\,O, Al_2\,O_3$ auf.

Hieran reihen sich noch:

der Zinkspinell, in welchem $Mg\,O$ gänzlich oder teilweise durch $Zn\,O$ (meist neben etwas $Fe\,O$) ersetzt ist;
der Hercynith, $Fe\,O\,.\,Al_2\,O_3$, der bisher noch kaum in Schlacken aufgefunden wurde;
der Magnetit, $Fe\,O, Fe_2\,O_3$;
der Hausmannit, $Mn\,O, Mn_2\,O_3$;
der Manganoferrit, $(Fe, Mn)_3\,O_4$;
ein Mineral: $Ca\,O, Fe_2\,O_3$ (nach J. Percy und H. Tholander);
Eisenglanz (Eisenglimmer) u. s. w.).

In glasigen Emailschlacken mit einer über 2,5 liegenden Silicierungsstufe finden sich ebenso wie in sehr basischen Emailschlacken zahlreiche Globulite. Die Zusammensetzung der aus ersteren stammenden Globulite nimmt Vogt als $(R\,O)_2\,(Si\,O_2)_3$ an, während die der basischen Emailschlacken $(Ca, Mg, Mn)S$ sein dürfte.

Vogt hat die zahlreichen, von ihm untersuchten Schlacken in ein graphisches Schema eingeordnet (Fig. 79), in welchem die Ordinatenachse die Silicierungsstufe, die Abscissenachse hingegen das Verhältnis zwischen Kalk einerseits und Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul anderseits darstellt. Auch ist es ihm gelungen, nachzuweisen, wie weit sich die Bildungsbezirke der einzelnen Mineralien erstrecken, beziehungsweise wo dieselben überhaupt liegen.

Das Auftreten von Phosphaten wird im dritten Buche besprochen werden.

Drittes Buch.

Chemische Zusammensetzung der Eisenlegierungen.

Erstes Kapitel.

Allgemeines.

Bekanntlich sind die technisch verwendeten Eisensorten keineswegs reines Eisen, sondern sie enthalten ausser diesem noch eine Reihe anderer Elemente, und zwar

A. Hauptbestandteile der technischen Eisensorten: Eisen, Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan.

B. Sonstige Begleitstoffe der technischen Eisensorten: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Arsen, Antimon, Wismut, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Wolfram, Titan, Vanadium, Molybdän, Zinn, Zink.

Diese Elemente sind teils unvermeidlich, und dann entweder für die beabsichtigten Zwecke unentbehrlich (wie Kohlenstoff) oder doch nützlich (wie in vielen Fällen Silicium und Mangan) oder schädlich (wie Schwefel und meist auch Phosphor), teils aber werden sie zur Erreichung bestimmter Zwecke absichtlich in das Metall gebracht (z. B. Silicium in grauem Roheisen, Phosphor in Thomasroheisen, Mangan in Spiegeleisen, Ferromangan und Manganstahlen, oder wie Nickel, Chrom, Wolfram u. s. w. in Specialstahlen).

Der wichtigste Begleitstoff des Eisens, der auch die Art seiner technischen Verwendung bedingt, ist der Kohlenstoff.

Nach dem Gehalte an diesem und einigen anderen wichtigen Elementen, sowie nach der Art ihrer Entstehung hat man versucht, die technischen Eisensorten zu klassifizieren.

A. **Roheisen.** Nicht schmiedbar, spröde, beim Erhitzen plötzlich schmelzend. Gehalt an Kohlenstoff (Silicium, Phosphor u. s. w.) mindestens 2,3 %.

1. Graues Roheisen (ein Teil des Kohlenstoffes wird beim Erkalten als Graphit abgeschieden, Farbe des Bruches grau). — Mit hohem Siliciumgehalte nennt man es Ferrosilicium, zu Gusswaren verarbeitet, heisst man es Gusseisen.
2. Weisses Roheisen (der Kohlenstoffgehalt bleibt gebunden; Farbe der Bruchfläche weiss), härter und spröder als graues Roheisen.
3. Eisenmangane (Ferromangane), kohlenstoffhaltige Eisenmanganlegierungen mit hohem Mangangehalte; der Kohlenstoff bleibt beim Erkalten gebunden; Farbe der Bruchfläche weiss oder gelblich.

B. **Schmiedbares Eisen** (schmiedbar und in gewöhnlicher Temperatur weniger spröde als Roheisen. Beim Erhitzen allmählich bis zum Schmelzen erweichend); Gehalt an Kohlenstoff u. s. w. we- weniger als 2,3 %.

1. Schweisseisen (im nicht flüssigen, teigartigen Zustande erzeugt, schlackenhaltig).
   - a) Schweissstahl,[1]) kohlenstoffreicher — etwa 0,5 % C. und mehr —, fest, härtbar.
   - b) Schweisseisen (Schweissschmiedeeisen) kohlenstoffärmer — weniger als 0,5 % C. —, weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Schweissstahl; nicht deutlich härtbar.
2. Flusseisen (im flüssigen Zustande gewonnen, schlackenfrei).
   - a) Flussstahl,[1]) kohlenstoffreicher — 0,5 % C. und mehr — fest, härtbar.
   - b) Flusseisen (Flussschmiedeeisen), kohlenstoffärmer — weniger als 0,5 % C. —, weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Flussstahl; nicht deutlich härtbar.

---

1) Bei den königlich preussischen Eisenbahnen werden als Stahl jene Eisensorten bezeichnet, welche eine Zerreissfestigkeit von mindestens 50 kg auf 1 mm^2 besitzen.

Dieser Vorschlag, der jedoch keine allgemeine Anwendung fand, ging von einem, zur Zeit der Weltausstellung in Philadelphia, 1876, tagenden Ausschusse aus, der aus folgenden Mitgliedern bestand:

Deutschland: H. Wedding; England: J. Lowthian Bell; Frankreich: L. Gruner; Österreich: P. Tunner; Schweden: Richard Åkerman; Vereinigte Staaten: A. L. Holley und Thomas Egleston.

Allgemeinere Verbreitung hat folgende Einteilung gewonnen:

I. **Nicht schmiedbares Eisen** (Roheisen). Leicht schmelzbar, beim Erhitzen plötzlich schmelzend. Kohlenstoffgehalt 2,3 bis 5 % (bei Ferromangan bis über 7 %).

- A. Graues Roheisen. Mit Graphit.
  Kohlenstoffgehalt 3,5 bis 4 % (davon 0,3 bis 0,5 % gebunden).
  Schmelzpunkt 1100 bis 1300° C. (nach Pouillet 1100 bis 1200°, nach Gruner 1180°, nach Ledebur 1275°).
  Spezifisches Gewicht:
  dunkelgraues . . . . 6,635 bis 7,275,
  lichtgraues . . . . . 6,915 „ 7,572.
  Gusseisen genannt, wenn zu Gusswaren verarbeitet.
- B. Weisses Roheisen.
  Ohne wesentliche Mengen Graphit.
  Kohlenstoffgehalt 2,3 bis 5 %,
  Schmelzpunkt 1050 bis 1200° C. (nach Pouillet 1050 bis 1100°, nach Ledebur 1075°, nach Gruner: Spiegeleisen = 1055°, weisses Roheisen = 1122°).
  Spezifisches Gewicht: 7,056 bis 7,889.
  Härter und spröder als graues Roheisen.
  1. Spiegeleisen. Kohlenstoffgehalt 4 bis 5 %, Mangangehalt 4 bis 20 % und mehr.
  2. Weissstahl und gewöhnliches Weisseisen. Kohlenstoffgehalt 2,3 bis 4 %, Mangangehalt 1 bis 5 %.
- C. Ferromangan. Ohne wesentliche Mengen Graphit.
  Kohlenstoffhaltige Eisen-Mangan-Legierungen mit 30 bis mehr als 80 % Mangan und bis über 7 % Kohlenstoff.

II. **Schmiedbares Eisen** (Schmiedeeisen und Stahl). Schwerer schmelzbar, beim Erhitzen allmählich erweichend. Gehalt an Kohlenstoff 0,04 bis 2,3 %.	A. Schmiedeeisen. Nicht deutlich härtbar. Kohlenstoffgehalt 0,04 bis 0,6 %. Schmelzpunkt 1800 bis 2250° C.[1]) (nach Danielle 1587°, nach Pouillet 1500 bis 1600°, nach Carnalley 1804°, nach Pictet 1600° C.). Spezifisches Gewicht: bei Stäben 7,352 bis 7,912, bei Draht 7,794 bis 8,100.	1. Schweisseisen. Aus teigigem Zustande erhalten, schlackenhaltig (Renn-, Stückofen-, Herdfrisch-, Puddel- und packetiertes Eisen).
		2. Flusseisen. Aus flüssigem Zustande erhalten, schlackenfrei. (Bessemer-, Thomas-, Flammofen- oder Siemens-Martin-, Pernot-Eisen u. s. w.)
	B. Stahl. Härtbar. Kohlenstoffgehalt 0,6 bis 2,3 %. Schmelzpunkt 1300 bis 1800° C.[1]) (nach Pouillet 1300 bis 1400°, nach Gruner 1350 bis 1400°, nach Ledebur 1375° C.). Spezifisches Gewicht: bei Schweissstahl in Stäben 7,826 bis 8,082, beim Flussstahl 7,400 bis 7,825.	1. Schweissstahl. Aus teigigem Zustande erhalten, schlackenhaltig (Renn-, Herdfrisch-, Cement- und Gärbstahl).
		2. Flussstahl. Aus flüssigem Zustande erhalten, schlackenfrei. (Bessemer-, Flammofen- oder Siemens-Martin-Kohlenstahl. Gussstahl, d. h. umgeschmolzener Tiegel-Cementstahl u. a.).

An das Flusseisen und den Flussstahl reihen sich noch die sogenannten Spezialstahle, welche neben Kohlenstoff noch andere absichtlich zugesetzte Elemente (Mangan, Chrom, Nickel, Wolfram u. s. w.) enthalten.

Die früher angeführten Begleitstoffe des Eisens sind nur zum teil als Elemente, zum teil jedoch als chemische Verbindungen in demselben zugegen. Aber auch die als Elemente vorhandenen Bestandteile der technischen Eisensorten treten häufig in verschiedenen Formen in demselben auf. Überhaupt haben die Forschungen der letzten Jahre gezeigt, dass wohl alle Bestandteile der Eisenlegierungen mindestens in zwei verschiedenen Formen auftreten.

---

1) Diese Angaben sind nach neueren Beobachtungen entschieden zu hoch.

Es ist wohl selbstverständlich, dass es von besonderer Wichtigkeit wäre, die nähere Zusammensetzung der Eisenlegierungen genau zu kennen, da gerade diese die mechanischen und physikalischen Eigenschaften derselben hauptsächlich bedingen müssen. Leider sind aber in dieser Richtung erst die ersten Schritte gethan, wie wir in folgendem sehen werden.

Zweites Kapitel.

Die Bestandteile der Eisenlegierungen. Kohlenstoff.

Eisen, das nur Kohlenstoff enthält, zeigt nach unseren bisherigen Erfahrungen folgende chemisch charakterisierte Bestandteile:

A. Reinen Kohlenstoff, als solchen abgeschieden, und zwar
   a) Graphit, in den bekannten hexagonalen Blättchen krystallisiert, der sich vor, während und unmittelbar nach dem Erstarren abscheidet;
   b) Temperkohle (auch graphitische Temperkohle genannt), d. i. amorpher Kohlenstoff, der bei lang andauerndem Erhitzen auf hohe Temperaturen in dem bereits erstarrten Metalle zur Abscheidung gelangt, und
   c) (nach Rossel und Frank) möglicherweise Diamant, der aber (nach Werth, sowie nach Moissan) nur in dem kurzen Intervalle, während welchem das Metall erstarrt, ausgeschieden werden könnte, da nur hier die erforderlichen Bedingungen gegeben sind.

B. Kohlenstoff in Form chemischer Verbindung oder Lösung.
   a) Carbidkohle, mit Eisen zu Carbid, Fe_3C, chemisch verbunden;
   b) Härtungskohle, über dessen chemische Natur noch verschiedene Ansichten bestehen.

Die chemische Charakteristik der verschiedenen Kohlenstoffformen ist durch ihr Verhalten gegen Säuren (und andere Agentien) gegeben, wie selbes aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

1. Graphit krystallisiert hexagonal, wird selbst durch kochende starke Säuren (nicht zu konzentrierte Salpetersäure) nicht angegriffen.
2. Graphitische Temperkohle, verhält sich gegen Säuren wie Graphit, schwarz, glanzlos und vollständig amorph, verbrennt leichter als Graphit.
3. Diamant krystallisiert regulär, Verhalten gegen Säuren wie Graphit. Seine Reindarstellung ist sehr kompliziert (siehe Frank, Stahl u. Eisen **17**, S. 670).
4. Carbidkohle. Beim Erhitzen mit starken Säuren entweicht diese Modifikation des Kohlenstoffes in Form von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallproben in stark verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Luftausschluss, so hinterbleibt das „Carbid" als graue oder braune Masse, welche nach Müller[1]) aus einzelnen silberglänzenden Körnchen besteht, die sich, getrocknet, schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur von selbst entzünden. Beim Lösen der Eisenprobe in kalter verdünnter Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht bildet es einen flockigen braunen Rückstand, der sich beim Erhitzen allmählich ohne Gasentwickelung löst und der Lösung eine braune Farbe erteilt, die sich auch bei längerem Kochen nur wenig ändert. (Osmond und Werth.)[2])
5. Härtungskohle, in allen Eisensorten wenigstens in Spuren vorkommend.[3]) Beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht dieselbe als stark riechendes Kohlenwasserstoffgas; beim Auflösen in kalter Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht bildet sie zunächst einen tiefschwarzen Rückstand, der sich beim Schütteln sehr rasch, in der Ruhe in einigen Minuten ohne sichtbare Gasentwickelung löst und beim Erhitzen der Lösung auf 100° allmählich gasförmig entweicht, wobei die durch den Kohlenstoffgehalt dunkel gefärbte Lösung zunehmend lichter wird. (Osmond und Werth.)[4])

---

1) Stahl u. Eisen 1888, S. 292.

2) Thérie cellulaire des propriétés de l'acier. Ann. des Mines 8, T. 8, p. 5—84.

3) Dies ist vielleicht eine Täuschung, da das Eisencarbid von sehr verdünnter Essigsäure etwas zersetzt wird.

4) l. c.

Zur eingehenderen Besprechung der verschiedenen im Eisen auftretenden Kohlenstoffformen teilen wir dieselben zweckmässig in zwei Gruppen:

A. Elementarer Kohlenstoff.

a) Graphit.

Der Graphit ist, wie schon im zweiten Buche erwähnt, im erstarrten Eisen in Gestalt dünner, oft bis mehrere Millimeter langer und breiter Blättchen — manchmal sogar in deutlichen sechsseitigen Tafeln — abgeschieden. Nach Behrens kommt er auch staubförmig (wahrscheinlich sehr kleine Blättchen) vor. In mikroskopischen Schliffen erscheint er in Gestalt von häufig gekrümmten Linien, die sich nicht selten in Knotenpunkten schneiden. Nach Behrens werden dieselben auf einer oder auf beiden Seiten von einem verwaschenen Saume begrenzt, der sich als kohlenstoffarmes, aber siliciumhaltiges Eisen erwies. Ob der Siliciumgehalt dieser Höfe grösser ist als jener der dazwischen liegenden kohlenstoffreicheren Partien, liess sich nicht mit Sicherheit entscheiden, doch ist es wahrscheinlich, weil nach Wedding[1]) die nicht selten in die Graphitblättchen eingeschlossenen Eisenpartikel häufig mehr Silicium enthalten, als die Hauptmasse. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Graphitausscheidung hauptsächlich durch Gegenwart von Silicium (und Aluminium) befördert wird. Die mehrfach ausgesprochene Vermutung, dass neben dem Graphit auch krystallinisches Silicium ausgeschieden sei, hat bisher keine Bestätigung gefunden. Hingegen scheint es, dass derselbe stets von kleinen Mengen Eisen und seiner Bestandteile (namentlich Silicium) begleitet sei, wie folgende Analysen zeigen:

	Garschaum eines Hochofens zu Clarence		Aus Bohrspähnen gewonnener Graphit
	magnet. Teil	unmagnet. Teil	
	%	%	%
Kohlenstoff	95,00	54,80	78,32
Eisen	1,70	31,20	18,26
Mangan	—	—	1,25
Silicium	—	—	0,75
Phosphor	—	—	1,42
Sand	3,30	14,00	—
Summa:	100,00	100,00	100,00

1) Handb. d. Eisenhüttenkunde, 2. Aufl. 1, S. 29.

Dass die Ausscheidung des Graphites bei kohlenstoffreichen Eisensorten schon im flüssigen Eisen erfolgt, beweist das Auftreten des Garschaumes, das sind Graphitkrystalle, die an der Oberfläche des Eisens schwimmen; dass die Ausscheidung aber auch noch im bereits erstarrten Eisen vor sich geht, geht daraus hervor, weil derselbe im grauen Roheisen ziemlich gleichmässig verteilt erscheint, während derselbe andernfalls bis an die Oberfläche steigen und sich dort anreichern müsste.

Mangan und Schwefel wirken der Graphitbildung entgegen; ob dies auch — wie von mancher Seite vermutet wird — beim Phosphor der Fall ist, wurde noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Auch die Schnelligkeit der Abkühlung, welche erstarrendes, mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen erleidet, ist auf die Menge des abgeschiedenen Graphites von Einfluss: langsame Abkühlung befördert, rasche Abkühlung erschwert die Graphitbildung.

Die Graphitabscheidung im erstarrenden Roheisen ist von einer nicht unerheblichen Wärmeentwickelung begleitet.

Das spezifische Gewicht des Graphites ist 2,17 bis 2,32, seine Härte 1,5 bis 1,0. Die spezifische Wärme wächst mit der Temperatur sehr bedeutend, wie die Untersuchungen F. H. Weber's (Graphit von Ceylon mit 0,38 % Asche) zeigen:

Temperatur °C.	Wahre spezifische Wärme
— 50,3	0,1138
— 10,7	0,1437
10,8	0,1604
61,3	0,1990
138,5	0,2542
201,6	0,2966
249,3	0,3250
641,9	0,4450
822,0	0,4539
977,0	0,4670

Dewar fand die mittlere spezifische Wärme des Graphites zwischen + 19° und 1040 zu 0,310.

Der Graphit wird selbst durch kochende Säuren weder gelöst noch verflüchtigt; kochende Salpetersäure oxydiert ihn jedoch langsam. Von Kaliumchlorat und Salpetersäure wird der Graphit zu Graphitsäure oxydiert (Berthelot's Graphitoxyd), das beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand (Berthelot's Pyro-

graphitoxyd) hinterlässt. Erwärmt man Graphitoxyd mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht Hydrographitoxyd.

Zusammensetzung und Eigenschaften aller dieser Körper sind je nach der Art des zu ihrer Darstellung benutzten Graphites verschieden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Natürlicher Graphit	Hochofen-Graphit	Elektrischer Graphit (Graphitit)
	Graphitoxyd (Graphitsäure).	
Glimmerähnliche Blättchen von blassgelber Farbe, die sich beim Trocknen in eine braune Masse verwandeln; in allen Menstruen unlöslich; Zusammensetzung: $C_{28} H_{10} O_{15}$.	Gelblichgrüne Schuppen, die beim Trocknen nicht zusammenkleben; Zusammensetzung: $C_{28} H_{8} O_{12}$.	Kastanienbraun, beim Trocknen nicht merklich zusammenballend; Zusammensetzung: $C_{28} H_{10} O_{19}$.
	Pyrographitoxyd.	
Lockere, leichte, voluminöse, moosähnliche Masse, die beim Erhitzen des vorigen unter lebhafter, fast explosionsartiger Gasentwickelung entsteht. Mit Oxydationsmischung behandelt, verbleibt unter Lösung der Hauptmenge ein geringer Rest von Oxyd.	Entsteht unter lebhaftem Aufblähen und Verpuffen beim Erwärmen des vorigen. Beim Behandeln mit Oxydationsmischung löst er sich grösstenteils unter Zurücklassung von wenig Graphitoxyd.	Unter Verpuffung aus dem vorigen entstehendes dichtes, schweres Pulver, das von der Oxydationsmischung fast vollständig gelöst wird.
	Hydrographitoxyd.	
Braun, amorph, in allen Menstruen unlöslich, beim Erhitzen nicht aufblähend oder verpuffend, wird es von der Oxydationsmischung wieder in gelbes Graphitoxyd umgewandelt.	Zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen und Entwickelung von Joddämpfen und wird durch die Oxydationsmischung in grüngelbes Graphitoxyd verwandelt.	Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Aufblähen und giebt mit der Oxydationsmischung braunes Graphitoxyd.

Nach Hübner und nach Luzi entsteht bei der Oxydation des Graphites neben Graphitsäure auch Mellithsäure $C_6 (OH)_6$, ja schliesslich geht die ganze Graphitsäure in Mellithsäure über.

Bedenkt man, dass zwischen Graphit und Graphitit ganz wesentliche, besonders in ihrem chemischen Verhalten sich ausdrückende Unterschiede bestehen, so ist es nicht sicher, dass der in den verschiedenen Eisensorten auftretende Graphit immer und

unter allen Umständen derselbe Körper sein müsse. Mit anderen Worten: es ist leicht möglich, dass jener Bestandteil der technischen Eisensorten, welchen wir heute als Graphit bezeichnen, in der Zukunft in mehrere unterscheidbare Kohlenstoffformen zerlegt werden könne. So könnten z. B. zwischen den bei verschiedenen Temperaturen ausgeschiedenen Graphitsorten derartige konstitutionelle Unterschiede bestehen.

b) Graphitische Temperkohle (auch bloss Temper- oder Glühkohle genannt).

Dieser Bestandteil der Eisenlegierungen ist reiner, amorpher Kohlenstoff, der sich gegen Säuren ebenso wie der Graphit verhält. Eine chemische Trennung der Temperkohle von Graphit ist undurchführbar. Seine Abscheidung aus dem Metalle (und zwar aus der Härtungskohle) erfolgt dann, wenn dasselbe (gleichgiltig ob beim Abkühlen oder beim Wiedererhitzen) auf einer noch nicht näher bestimmten Temperatur, die aber tiefer liegt, als die der Graphitabscheidung, und höher, als die der später zu besprechenden Carbidausscheidung, lange Zeit erhalten wird. Grösserer Mangangehalt beeinträchtigt die Abscheidung der Temperkohle.

Bei Abwesenheit von Graphit lassen sich einigermaassen erhebliche Mengen derselben schon am Bruche als feine, schwarze Pünktchen erkennen, die entweder ziemlich gleichmässig oder in Gruppen verteilt auftreten. Vom Graphit sind sie nur durch den Mangel an Krystallisation zu unterscheiden.

Diese Form des Kohlenstoffes oxydiert leichter als Graphit; sie wird beispielsweise schon durch Sauerstoff bei Glühhitze zu CO verbrannt und nach Forquignon[1]) beim Glühen des Metalles in Wasserstoff als Kohlenwasserstoff verflüchtigt.

Ob die Temperkohle im Eisen schon als reiner amorpher Kohlenstoff zugegen ist oder ob dieselbe erst durch Säuren aus einer kohlenstoffreichen Verbindung abgeschieden wird, ist nicht sichergestellt, doch ist erstere Annahme nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse wahrscheinlicher.

Die einmal gebildete Temperkohle erleidet weder bei rascher noch bei langsamer Abkühlung eine Veränderung, nur beim Er-

---

1) Ann. de chim. et de phys. 1886, p. 383.

hitzen des Metalles auf sehr hohe Temperaturen kann sie wieder in Härtungskohle umgewandelt werden.

Die Temperkohle der technischen Eisensorten lässt sich nach Weinschenk[1]) mit jenem Kohlenstoffe vergleichen, welcher beim Auflösen des Meteoreisens in verdünnter Salzsäure nicht als Kohlenwasserstoff entweicht, und erst bei starkem Glühen im Platintiegel verbrennt. Cohen bezeichnet diese Substanz als „amorphe Kohle".

c) Diamant.

Er soll nach Rossel und Frank[2]) im Eisen vorkommen. Ersterer untersuchte Spezialstahl nach einer von Berthelot angegebenen Methode, indem er denselben in Säuren löste, den Rückstand nach sorgfältigem Waschen mit konzentrierter Salpetersäure oxydierte, dann nach abermaligem Waschen mit Kaliumchlorat schmolz und wiederholt mit reiner Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure behandelte. Das so erhaltene Pulver bestand aus mikroskopisch kleinen, durchsichtigen Kryställchen, die sich durch ausserordentliche Härte auszeichneten. Sie ritzten Korund und verbrannten bei 1000° C. unter Bildung von Kohlensäure. Der Stahl, aus dem die Läufe der neuen schweizer Infanteriegewehre hergestellt sind, lieferte Krystalle, die bei 300facher linearer Vergrösserung regelmässige Oktaeder erkennen lassen. Später ist es Rossel und Frank gelungen, im Eisen eines Hochofenherdes krystallisierte Kohle als schwarze, durchsichtige Diamanten nachzuweisen.

H. Moissan, dem es gelang, durch rasche Abkühlung von hoch gekohltem, geschmolzenem Eisen künstliche Diamanten darzustellen, kommt zu dem Schlusse, dass in Eisen, welches bei 1100 bis 1200° auf Kohlenstoff einwirkt, Graphit und amorpher Kohlenstoff enthalten ist, während bei 3000° nur schön krystallisierter Graphit entsteht. Unter gewissen Umständen (rasche Abkühlung) kann in letzterem Falle eine Modifikation von 3,5 spez. Gew. erhalten werden, die Rubin ritzt, und sich ganz ähnlich wie schwarzer Diamant verhält.

---

1) „Über einige Bestandteile des Meteoreisens von Mayura", Ann. d. naturhist. Hofmuseums. Wien 1889, 4, S. 101.

2) Schweiz. Bauzeitung 1896, S. 151; Stahl u. Eisen 1896, II, S. 585; 1897, S. 485.

Jedenfalls kann Diamant nur dann entstehen, wenn die Abscheidung des Kohlenstoffes unter hohem Drucke stattfindet (Werth).

Beiläufig sei bemerkt, dass auch im Meteoreisen Diamanten nachgewiesen wurden.

Die Härte des Diamant = 10, sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 3,49 und 3,53.

B. Gebundener Kohlenstoff.

Während der elementare Kohlenstoff durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure selbst beim Kochen, und sogar von kochender Salpetersäure nicht oder doch sehr langsam angegriffen wird, giebt der gebundene Kohlenstoff mit ersteren Agentien entweder schon in der Kälte oder doch beim Kochen mehr minder flüchtige Zersetzungsprodukte, mit verdünnter Salpetersäure aber Wasserstoff-Sauerstoff- und Stickstoffhaltige organische Verbindungen.

Nach den bisher noch allgemein verbreiteten Ansichten unterscheidet man zwei Formen des gebundenen Kohlenstoffes, die wir nun eingehender besprechen wollen.

a) Carbidkohle.

Die Carbidkohle, von Rinman „Cementkohle" genannt, auch wohl als „Glühkohle" oder als „chemisch gebundene Kohle" bezeichnet, sondert sich nach Osmond[1]) zwischen 660° und 780° C., bei kohlenstoffreichen Eisenlegierungen aber auch schon teilweise bei weit höheren Temperaturen aus dem, die später zu besprechende Härtungskohle enthaltenden Metalle ab, wobei Wärme frei wird. Erhitzt man das Metall etwas über die Abscheidungstemperatur der Carbidkohle, so geht letztere wieder in Härtungskohle über.

Die Verbindung dieses Kohlenstoffanteiles mit dem Eisen bildet im erstarrten Metalle krystallinische Körper von grosser Härte (Cementit). Mangan und Wolfram erschweren die Carbidbildung; Silicium in grösseren Mengen wirkt auf die Carbidbildung verringernd, da hierdurch die Graphitausscheidung befördert wird. Langsame Abkühlung befördert, schnelle Abkühlung

1) Théorie cèlulaire etc.

(Härten) verhindert die Carbidabscheidung. Beim Erwärmen gehärteten Stahles beginnt die Carbidausscheidung schon bei 100° C. Das Verhältnis zwischen Carbidkohle und Gesamtkohlenstoff hängt somit sowohl von der Zusammensetzung des Metalles, als von den Abkühlungsverhältnissen ab.

Beim Erhitzen mit starken Säuren entweicht die Carbidkohle in Form von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallprobe in stark verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so hinterbleibt das oben erwähnte Carbid als graue oder braune Masse, welche nach Müller[1]) aus einzelnen silberglänzenden Körnchen besteht, die sich, getrocknet, schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur entzünden. Beim Lösen der Eisenproben in kalter, verdünnter Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. verbleibt es als flockiger, brauner Körper, der sich beim Erhitzen allmählich ohne Gasentwickelung löst, und der Lösung eine braune Farbe erteilt, die sich selbst beim Kochen nur wenig verändert (Osmond und Werth).[2])

Die Abscheidung des Carbides wurde auf mancherlei Weise zu ermöglichen versucht, welche hier kurz besprochen werden müssen.

J. O. Arnold und A. A. Read[3]) haben fünf Stahlsorten mit zwischen 0,96 und 0,06 % Kohlenstoff nach einer Modifikation des Verfahrens von Weyl und Binks (Lösen mittels des elektrischen Stromes) gelöst und hierbei einen Rückstand erhalten, der

bei Stahl mit circa 1 % C.	92 %
„ „ „ „ 0,5 % C.	87 %
„ „ „ „ 0,25 % C.	78 %

des Gesamtkohlenstoffes enthielt. Sie setzen den Verlust nicht auf Rechnung des Härtungskohlenstoffes, sondern nehmen an, dass, unabhängig von der Elektrolyse, kohlenstoffarme Mutterlauge von der angewendeten Salzsäure gelöst wurde. Der Rückstand wurde auf einem glatten Filter gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und analysiert. Es erwies sich als Eisencarbid von der empirischen Zusammensetzung $Fe_3 C$. Nach ihnen kommt dieses „normale Carbid“ in zwei chemisch identischen Formen vor. Aus normalem Stahl wurde ein grünlich-schwarzes Pulver erhalten, vielleicht gepulvertes krystallinisches

1) Stahl u. Eisen 1888, S. 292.
2) Théorie célulaire.
3) Proc. of the Chem. Soc., 3. Mai 1894.

Carbid, teilweise durch das Lösungsmittel zersetzt. Aus gehärtetem Stahl wurde äusserst fein verteiltes Carbid abgeschieden. In sorgfältig enthärtetem Stahl wurden silberweisse Blättchen gefunden, Sorby's „pearly substance", deren Zusammensetzung genau der Formel Fe_3C entsprach.

Abel[1]) verwendet als Lösungsmittel Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure. Die zugesetzte Chromsäure soll die Wasserstoffentwickelung und damit das Entweichen von Kohlenwasserstoffen verhindern. Er erhielt hierbei einen schwarzen, schweren, an der Luft sich nicht entzündenden, pulverigen Rückstand, der durch heisse Salzsäure unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe grösstenteils zerlegt wurde. Gehärteter Stahl gab 4,7, ausgeglühter bis über 90 % des Gesamtkohlenstoffes in den Rückständen, deren Zusammensetzung folgende war:

	Eisen %	Kohlenstoff %	Wasser %
Kalt gewalzter Cementstahl	92,77	6,92	0,93
Geglühter „	91,80	7,04	1,32
Angelassener „	89,92	7,23	2,28
Kalt gewalzter anderer Stahl . . .	90,87	7,12	2,09

Das Verhältnis Eisen : Kohlenstoff entspricht annähernd der Formel Fe_3C mit 93,33 % Fe und 6,67 % C. Hieraus schliesst Abel auf die Existenz des bereits von Karsten vermuteten Carbides Fe_3C in kalt gewalztem oder ausgeglühtem Stahl.

Müller[2]) übergiesst das möglichst zerkleinerte Metall in einem Becherglase mit 10proz. Schwefelsäure und lässt dieselbe unter einem langsamen Strome von Leuchtgas einige Tage einwirken. Der Rückstand wurde auf einem tarierten Filter gesammelt, mit sehr viel kochendem Wasser, dann mit Äther und Alkohol ausgewaschen, im Leuchtgasstrome bei 120° C. getrocknet und schliesslich im Leuchtgasstrome erkalten gelassen. Das Präparat ist nämlich so pyrophorisch, dass es sich von selbst entzündet, wenn es sich noch eben warm anfühlt. Die Substanz enthält chemisch gebundenes Wasser, welches es beim Glühen in Leuchtgas abgiebt; die im Leuchtgasstrome geglühte Verbindung ist in verdünnter Säure weit leichter löslich. Der Wassergehalt des Carbides beträgt 0,5 bis 1,0 %, der Kohlenstoffgehalt schwankt

1) Eng. **39**, 1885, p. 150.
2) Stahl u. Eisen 1888, S. 291.

zwischen 6,6 und 7,7 % und beträgt im Mittel 7,2 %. Müller schliesst aus seinen Untersuchungen auf die Existenz eines Carbides von der Formel $Fe_3 C$.

Das Carbid wird von Kupfersalzlösungen nur äusserst schwierig angegriffen; mässig konzentrierte Salz- oder Schwefelsäure lösen es unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen und unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, welcher ungefähr der Formel $Fe\,C_3$ entspricht.

Vollkommen gehärteter Stahl, wie ihn Müller durch Glühen von kleinen Mengen Bohrspähnen in einen kleinen Platintiegel und Abschrecken des ganzen Tiegels in kaltem Wasser erhielt, giebt beim Lösen in kalter verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand; weisses Roheisen hinterlässt aber selbst unter diesen Umständen erhebliche Rückstandsmengen.

Bei der Auflösung des vollkommen gehärteten Stahles in verdünnter Säure entweicht der gesamte Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen. Bewirkt man hingegen die Lösung unter Ausschluss von nascierendem Wasserstoff, so bleibt der Kohlenstoff als solcher zurück.

Über die Untersuchungen von H. Behrens und A. R. van Linge wurde bereits im zweiten Buche (S. 94) referiert.

Die eingehendsten Untersuchungen über das fragliche Carbid wurden von F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene[1]) angestellt. Zunächst lösten sie einen geglühten Werkzeugstahl mit 1,30 % Kohlenstoff auf elektrolytischem Wege in einem Bade von konzentrierter Zinksulfatlösung mit mit 0,1 % freier Säure.[2]) Bei einer Stromdichte von 1 Ampère-Quadratcentimeter an der Anode war keine Wasserstoffentwickelung bemerklich. Die am Stahle auftretende lockere, graue Korrosionsschicht wurde unter Wasser abgebürstet, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Wasserstoffstrome getrocknet. Das erhaltene eisengraue Pulver besteht, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, aus nadel- oder blättchenförmigen, glänzenden Krystallen. Die Analyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 7 und 9 % und gegen 90 % Eisen. Das Pulver entwickelte mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure keinen Wasserstoff, enthielt also kein freies Eisen.

---

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **13**, 1896, S. 38.

2) Als Kathode wurde ein Zinkblech verwendet.

Während aber der Stahl, aus welchem diese Substanz erhalten wurde, sich in heisser Salzsäure völlig löste, blieben bei der gleichen Behandlung des Carbidrückstandes stets geringe Mengen kohliger Substanz ungelöst. Das Eisencarbid scheint somit durch den elektrischen Strom zersetzt worden zu sein.

Ein vorläufiger Versuch, Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalte mit Normalschwefelsäure zu extrahieren, ergab, dass die Wasserstoffentwickelung nach Verlauf einer Woche ganz aufhörte. Es blieb ein dunkler, poröser Schwamm zurück, in welchem unter dem Mikroskope metallglänzende Flitterchen erkennbar waren. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Rückstand enthielt 3,5 % Kohlenstoff. Er löste sich in siedender Salzsäure teilweise unter Gasentwickelung unter Zurücklassung von 30 % eines Rückstandes, der bei der Verbrennung einen Gehalt von 7 % Kohlenstoff ergab; zugleich entstand ein starkes Sublimat von arseniger Säure. Das übrige bestand aus Kieselsäure, enthielt aber auch kleine Mengen von Eisen, Kupfer, Mangan und Phosphor.

Nun wurde der schon oben benützte, viel reinere Werkzeugstahl gut ausgeglüht und bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten Säuren unter Luftabschluss so lange stehen gelassen, bis die Wasserstoffentwickelung gänzlich aufhörte. Der in einem Porzellanmörser geriebene Rückstand wurde unter möglichstem Luftabschlusse auf einem gewogenen Filter mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 120° im Wasserstoffstrome getrocknet. Man erhielt folgende Resultate:

Nr.	Angewendete Säure	Dauer der Einwirkung, Tage	Angewendete Substanz in g	Rückstand		Kohlenstoffgehalt des Rückstandes in %
				in g	in % des Stahles	
1	400 cm^3 2fach normale Schwefelsäure	7	10,30	1,619	15,7	7,03
2	200 cm^3 2fach normale Schwefelsäure	9	10,09	1,694	16,8	6,52
3	500 cm^3 normale Schwefelsäure	10	10,19	1,645	16,2	6,54
4	500 cm^3 normale Salzsäure	14	10,31	1,494	14,5	7,18

80 bis 84 % des Gesamtkohlenstoffgehaltes des Stahles waren in dem Rückstande verblieben, während 16 bis 20 % desselben flüchtige Kohlenstoffverbindungen geliefert hatten. Überdies enthielt der Rückstand noch kleine Mengen von Wasser- und Sauerstoff, sowie unorganische Verunreinigungen, wie die Analyse des Rückstandes 2 zeigt:

	%
Kohlenstoff	6,5
Eisen	89,6
Mangan	0,5
Silicium	0,3
Kupfer	0,2
Wasser, Sauerstoff, Verlust	2,9
	100,0

Fig. 80.

Die Kohlenstoffgehalte der Rückstände schwanken noch immer um 10 %; auch ist das Stahlmaterial nicht genügend rein, und überdies wurde der Rückstand beim Zerreiben unter dem Einflusse der feuchten Luft rasch oxydiert. Beim Auswaschen mit Säure wird das entstandene Eisenoxyd gelöst und der Rückstand kann reicher an Kohlenstoff erscheinen, als er ursprünglich war.

Auch zeigte es sich, dass die unter Luftzutritt abgeschiedenen Carbidmassen, ähnlich den auf elektrolytischem Wege gewonnenen, in heisser Salzsäure nur teilweise löslich waren, während, neben Kieselsäure, ein geringer kohliger Rückstand verblieb.

Um zu Carbidrückständen zu gelangen, welche in heisser Salzsäure völlig löslich sind, musste nicht nur die Behandlung des Stahles mit Säure, sondern auch das Auswaschen und Trocknen der Rückstände bei Luftabschluss vorgenommen werden, wozu man sich des in Fig. 80 dargestellten Apparates bediente. Nachdem das Gefäss *A* mit dem Stahl und

der Säure beschickt wurde, wird die Luft aus dem Rohre *B* schnell durch Wasserstoff verdrängt werden, wenn das Rohr *C* in Wasser taucht. Mittels der drei Hähne ist es dann später leicht, die mit Eisen gesättigte Lösung durch frische Säure aus dem Tropftrichter zu ersetzen. Das Ende der Extraktion erkennt man an dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung. Bei Stahlscheiben von 2 bis 3 mm Dicke (Gewicht etwa 10 g) tritt dies bei täglicher Erneuerung der Lösung in etwa einer Woche ein, kann aber in besonderen Fällen mehrere Monate dauern. Das Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, Alkohol und Äther erfolgt mit Hilfe des Tropftrichters in einem Strome von Kohlensäure, der durch den Rohrstutzen *D* in den Apparat eingeführt wird. Der Dreiweghahn erweist sich hierbei sehr vorteilhaft.

Bestehen die Stahlscheiben aus kohlenstoffreichem Materiale, so bewahren sie während der Extraktion vollkommen ihre Gestalt. In diesem Falle erfordert das Auswaschen mehrere Stunden, da die Diffusion der Lösungen im Innern der porösen Substanz nur langsam fortschreitet. Dann ist es auch wichtig, dass die Waschflüssigkeit durch Auskochen so viel als möglich von gelöstem Sauerstoff befreit wird. Zum Schlusse wird der Äther durch Kohlensäure verdrängt, die man am unteren Ende des Apparates austreten lässt.

Nun füllt man den Glascylinder, der das Gefäss *A* umgiebt, mit warmem Wasser und steigert die Temperatur durch Einleiten von Wasserdampf bis zum Siedepunkte. Ist so das Trocknen vollendet, so entleert man das heisse Wasser, lässt im Kohlensäurestrome erkalten und kann jetzt den Carbidrückstand ohne Gefahr dem Apparate entnehmen.

Der zu den eben besprochenen Extraktionen verwendete Stahl enthielt:

	%
Kohlenstoff	1,30
Mangan	0,30
Silicium	0,21
Phosphor	0,11
Schwefel	0,05
Kupfer	Spur
Eisen (aus der Differenz)	98,03
	100,00

Beim Auflösen in heisser Salzsäure hinterliess er einige winzige, dunkle Flocken, die neben Kieselsäure 0,004 % des Stahles an unlöslichem Kohlenstoffe (Temperkohle), also nur eine zu vernachlässigende Spur, enthielten. Dies rührt offenbar daher, weil der Stahl mehrere Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt und dann abkühlen gelassen wurde. Zur Extraktion benutzte man zweifach normale Salzsäure (mit circa 7 % HCl). Der erhaltene Carbidrückstand wurde in demselben Apparate auf seine Löslichkeit in heisser 15proz. Salzsäure geprüft. Die Lösung erfolgte anfangs stürmisch, später langsamer, zuletzt war die Gasentwickelung sehr träge. Die zurückbleibenden schwarzen Flocken betrugen kaum 0,1 % des Carbides, und bestanden zum grössten Teile aus Kieselsäure.

Das bei 100° getrocknete Carbid erfährt beim Glühen in Stickstoff kaum einen Gewichtsverlust; auch bei raschem Glühen in Wasserstoff betrug die Gewichtsabnahme nicht mehr als 0,4 %. Der Rückstand ist somit frei von grösseren Mengen Wasser und Sauerstoff. Hingegen beobachtete man beim Ausglühen das Auftreten empyreumatisch riechender Dämpfe, die auf geringe Mengen der Substanz noch anhaftender Kohlenwasserstoffe u. s. w. zurückzuführen sind.

Die Analyse der Carbidrückstände ergab:

	I.	II.	III.
	%	%	%
Kohlenstoff	6,50	6,56	6,44
Eisen	91,96		
Mangan	1,10		
Kupfer	0,23		
Silicium	0,02		
Schwefel	Spur		
Phosphor	„		
Arsen	„		
Nickel	„		
	99,81		

Das Präparat enthält somit mindestens 98 % Eisencarbid neben etwas Mangancarbid und anderen Verunreinigungen.

Während das in Kohlensäure oder Stickstoff abgekühlte Eisencarbid — wenigstens wenn der Luftzutritt allmählich erfolgt — nicht pyrophorisch ist, verglimmt das in Wasserstoff erkaltete Carbid bei Luftzutritt ohne Formänderung zu rotem Eisenoxyd. Die

Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in occludiertem Wasserstoff zu suchen. Beim Glühen in Wasserstoff nimmt das Carbid sehr langsam (bei einstündigem Glühen um kaum 0,5 %) an Gewicht ab; das geglühte Carbid ist gewöhnlich nicht pyrophorisch.

Trockenes Eisencarbid wird von Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei höherer Temperatur kommt es sehr leicht zum Glühen. Feuchtes Carbid wird an der Luft in wenigen Stunden zu einem braunen Pulver oxydiert. Löst man das gebildete Eisenoxyd in Salzsäure, so verbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der sich von Kohle durch seine Färbung und seinen Wassergehalt unterscheidet. Diese Substanz tritt auch als Zwischenprodukt bei der Zersetzung des Eisencarbides mit verdünnter Salpetersäure auf. Man erhält sie am besten, wenn man sich zur Oxydation des Carbides einer kalten Auflösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure bedient. Näheres über diesen Körper wird später mitgeteilt werden.

Wasser wirkt auf das Eisencarbid bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° C. nur unbedeutend ein. Bei dreistündigem Erwärmen von 1 g Carbid und 5 cm^3 Wasser im geschlossenen Glasrohre auf 145° wurden 0,5 cm^3 eines brennbaren Gases erhalten.

Bei halbstündigem Erhitzen des Carbides im Wasserdampf-Stickstoffstrome auf 400 bis 430° erfuhr dasselbe eine Gewichtszunahme von 13 %. Das Produkt war schwarz und enthielt Oxyde des Eisens neben freier Kohle. Das entwickelte brennbare Gas bestand zum grössten Teile aus Wasserstoff.

Im Wasserdampfstrome auf Rotglut erhitzt, nahm das Carbid innerhalb einer Viertelstunde um 29 % an Gewicht zu; es schwoll dabei zu einem lockeren schwarzen Pulver von Eisenoxyduloxyd auf. Der Kohlenstoff geht dabei in gasförmige Produkte über, welche aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen, jedoch keine Kohlenwasserstoffe enthalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken sehr verdünnte Säuren auf das Eisencarbid kaum merkbar ein; bei 80° bewirkt aber schon $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure deutliche Wasserstoffentwickelung. Konzentrierte Salzsäure löst das Carbid beim Erwärmen ziemlich rasch. Der Kohlenstoff geht hierbei fast ganz in flüchtige Produkte über, doch wurden kleine Mengen von nicht- oder schwerflüchtigen Stoffen (die in Alkohol, noch leichter in Äther löslich, in Wasser aber unlöslich sind) stets beobachtet; doch enthält auch die

wässerige Lösung stets kohlenstoffhaltige Substanzen, wie schon L. L. de Koninck und E. Donath nachwiesen. Die Entstehung von amorphen, kohlenähnlichen Zwischenprodukten wurde hierbei niemals beobachtet.

Die Untersuchung der bei Behandeln des Carbides mit zweifacher Normalsalzsäure bei 80 bis 100° entwickelten Gase durch Mylius, Foerster und Schoene ergab, dass 92,3 Volumprozent derselben durch Palladium absorbiert wurden. Der Rest von 7,7 % besass einen starken, an Petroleum erinnernden Geruch, brannte mit leuchtender Flamme und enthielt hochgegliederte, nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe.

Verpuffungsversuche ergaben auf 100 Volumen des ursprünglichen Gases:

15,34 Vol. Kohlenstoff (gasförmig gedacht),
126,2 „ Wasserstoff,
1,4 „ Stickstoff (vermutlich aus der Luft stammend).

Betrachtet man den durch Paladium absorbierbaren Teil des Gases als freien Wasserstoff, so bleiben für den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff 126,2 —92,3 = 33,9 % übrig. Wie man sieht, steht dieser zu den gefundenen 15,34 % Kohlenstoffdampf sehr nahe in dem Verhältnisse, wie es die gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n+2}$ fordern.[1])

Hieraus ergäbe sich die ungefähre Zusammensetzung der entwickelten Gase zu:

Wasserstoff	92,3 %
Kohlenwasserstoff . . .	6,3 %
Stickstoff	1,4 %

Der Kohlenwasserstoffrest besass in diesem Falle die ungefähre Dichte des Pentans, welches 15 Vol. Kohlenstoff (Dampf) und 32 Vol. Wasserstoff zu 6 Volumen verdichtet enthält.[2])

Beim Erhitzen auf Rotglut erleidet das Eisencarbid keine Veränderung; im Stickstoffstrome zur Weissglut erhitzt, schmilzt es zu einem Regulus zusammen, wobei sich Kohle locker an der Oberfläche abscheidet. Der von Mylius, Foerster und Schoene erhaltene Regulus war sehr spröde, zeigte strahligen Bruch, ähn-

---

1) Es ist sehr zu bedauern, dass es nicht versucht wurde, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe in Brom zu absorbieren.

2) Pentylen würde 15 Vol. C + 30 Vol. H = 6 Volumen der Verbindung ergeben.

lich dem Spiegeleisen, war frei von Graphit und enthielt 4,36 % Kohlenstoff. Beim Glühen dieses Regulus wurde wieder Carbid abgeschieden.

Dass das Eisencarbid selbst von sehr verdünnter Säure, wenn auch langsam, angegriffen wird, wurde schon erwähnt. Die folgenden Untersuchungen von Mylius, Foerster und Schoene, bei welchen ein und derselbe Stahl mit Säuren verschiedener Konzentration extrahiert wurde, geben hierüber ziffermässig Aufschluss:

Säure	Ausbeute des Stahles an Carbid %	Kohlenstoffgehalt des Carbides	
		in % des Carbides	in % des Stahles
4fach Normal-Salzsäure . . .	5	6,42	0,3210
2fach Normal-Salzsäure . . .	8	6,50	0,5200
½fach Normal-Salzsäure . . .	15	6,49	0,9735
4fach Normal-Schwefelsäure .	12	6,71	0,8052
½fach Normal-Schwefelsäure .	17	6,64	1,1288
Normal-Essigsäure	19—20	6,30	1,2600

Verdünnte Essigsäure zersetzte das Carbid am wenigsten; sie lieferte ein Carbid, das über 90 % des im Stahle enthaltenen Kohlenstoffes enthielt. Es scheint demnach gut ausgeglühter Stahl den Kohlenstoff nur als Carbid zu enthalten.

Die abgeschiedenen Carbide zeigen in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung keinen Unterschied, welche Säure und in welcher Konzentration man dieselbe zur Extraktion verwendet, ob dieselbe bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur (z. B. 45 °) erfolgt, und ob der Stahl wenig (0,16 %) oder viel Kohlenstoff (1,3 %) enthalte. Mylius, Foerster und Schoene ziehen hieraus den vollkommen berechtigten Schluss, dass das Eisencarbid eine echte atomistische Verbindung, und somit keine Verbindung nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen sei.

Nur in einer Beziehung sollte sich die Verbindung Fe_3C anders verhalten, als das aus dem Stahl isolierte Carbid; sie sollte bei der Zersetzung durch Säuren gemäss dem Schema

$$Fe_3C + 6\,HCl = 3\,FeCl_2 + CH_4 + H_2$$

ein Gemenge gleicher Volumina Grubengas und Wasserstoff geben. Die Verfasser halten es für möglich, dass die Ursache dieser Abweichung darin liege, dass die Molekularformel des Carbides einem Multiplum von Fe_3C entspricht, und dass der Kohlenstoff bereits im Carbidmolekule Atomkomplexe bildet.[1]

Eine Bestätigung und teilweise Erweiterung dieser eingehenden Studie liefert eine Arbeit von E. H. Saniter.[2]

Aus einem reinen Stahl mit 1,0 % Kohlenstoff wurden nach einer Modifikation der Methode von Binks und Weyl 14,0 % (statt der theoretisch möglichen 14,5 %) Eisencarbid erhalten. Beim Kochen einer Probe mit verdünnter Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zeigte sich, dass die gröberen Teile derselben (welche dem freien Cementite entsprechen dürften) schwieriger löslich waren, als die (vermutlich dem Perlite entstammenden) feinen Flitter.

Die Untersuchungen über das Verhalten des Eisencarbides bei höheren Temperaturen ergaben folgende Resultate:

	Normales Eisencarbid Fe_3C		Fe_3C auf 1000° C. erhitzt und in kaltem Wasser abgeschreckt 1	Fe_3C in Stickstoff auf 800° C. erhitzt 2	Fe_3C in Stickstoff auf 1000° C. erhitzt 3		Fe_3C in Magnesia eingebettet, in CO geschmolzen 4
	%	%	%	%	%	%	%
Kieselsäure . . .	0,09	—	—	—	—	—	—
Phosphor	0,004	—	—	—	—	—	—
Schwefel	0,15	—	—	—	—	—	0,05
Mangan	—	—	—	—	—	—	—
Eisen	91,10	91,80	92,6	93,4	93,0	92,7	95,40
Gesamt-Kohlenstoff	6,92	6,68	6,13	6,12	6,13	6,20	4,27
Graphit	0,19	0,22	0,56	0,40	2,50	2,41	3,05

1) Diese Ansicht wurde schon früher von L. L. de Koninck, von Donath und vom Verfasser ausgesprochen und fand durch die später zu besprechenden neueren Arbeiten E. D. Campbell's und des Verfassers eine bedeutende Stütze.

2) Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 115ff.

Bei Nr. 1 war das Carbid in eine Kupferröhre eingeschlossen und wurde fünf Minuten lang erhitzt. Bei Nr. 2, 3 und 4 dauerte die Erhitzung eine halbe Stunde; auch wurden die Proben langsam erkalten gelassen.

Diese Untersuchungen sprechen für eine Dissociation des Eisencarbides bei hohen Temperaturen; doch ist es bemerkenswert, dass die Menge des ausgeschiedenen Graphites in den Versuchen 1 und 2 sehr klein war gegenüber jener bei Versuch 3 und 4:

Nach Erhitzen auf 800° C. und langsamer Abkühlung	0,40 %	Graphit
Nach Erhitzen auf 1000° C. und Abschrecken in kaltem Wasser	0,56 %	"
Nach Erhitzen auf 1000° C. und langsamer Abkühlung	2,45 %	"
Nach dem Schmelzen bei etwa 1400° C. und langsamer Abkühlung	3,05 %	"

Gegenüber den Untersuchungen von Mylius, Foerster und Schoene ergeben sich einige Abweichungen. Letztere finden, dass das Carbid bei Rotglut keine Veränderung erleidet, was nach Saniter nicht der Fall ist. Die geschmolzenen Carbide zeigten in beiden Fällen nahezu denselben Kohlenstoffgehalt (4,36 und 4,27 %). Mylius, Foerster und Schoene erhielten hierbei einen Regulus von weissem Eisen mit Spiegeleisenstruktur, Saniter hingegen Graueisen mit 3,05 % Graphit. Dies rührt indes vielleicht daher, dass ersteres Carbid 1,1 %, letzteres aber nur 0,15 % Mangan enthielt.[1])

Das Verhalten der Carbidkohle resp. des Eisencarbides gegen verdünnte Salpetersäure wurde schon oben kurz besprochen. Wir werden hierauf später nochmals eingehend zurückkommen.

Es dürfte nicht ohne Interesse sein, zu erwähnen, dass die Carbidkohle auch im Meteoreisen vorkommt.[2])

Im Jahre 1889 fand Weinschenk im Meteoreisen von Magura Krystalle von Kohlenstoffeisen, welche der Formel $(Fe, Ni, Co)_3 C$ entsprechen, und für welche er den Namen Cohenit vorschlug. Später fand man ähnliche Carbide auch in Meteoreisen von anderen Fundorten. Für die beiden näher untersuchten Eisen (von Magura und Wichita) ist die sehr ungleichmässige Verteilung des Cohenites

1) Es wäre nicht undenkbar, dass auch das verschiedene Verhalten der Carbide bei Rotglut durch den verschiedenen Mangangehalt bedingt sein könne.

2) Eine interessante Vergleichung des Meteoreisens mit dem künstlichen Eisen hat O. Vogel (Stahl u. Eisen 1896, Nr. 12, 13 u. 14) gegeben.

charakteristisch; während er an einzelnen Stellen in grossen Mengen auftritt, fehlt er in anderen Partien wieder gänzlich.

Die Eigenschaften dieses Carbides kann man nach Cohen folgendermaassen zusammenfassen: Die Krystalle sind lang, säulenförmig und erreichen in Magura eine Länge von 8 und eine Breite von 2 bis 4 mm. In Wichita sind sie durchschnittlich kleiner und dünner, auch ist hier vertikal tafelförmiger Habitus und eigentümlich zerhacktes Aussehen — wohl infolge lückenhaften Wachstums — häufiger und schärfer ausgeprägt. Die Flächen zeigen sehr kräftigen Glanz. Die Krystalle sind zinnweiss, laufen jedoch leicht bronzegelb bis goldgelb an. Sie sind stark magnetisch und in hohem Grade spröde, so dass sie sich nur bei grosser Sorgfalt unverletzt gewinnen lassen. Wahrscheinlich sollen verzerrte reguläre Formen vorliegen,[1] womit auch die Spaltbarkeit übereinstimmen würde. Ihre Härte schwankt zwischen $5^1/_2$ und 6, das spezifische Gewicht ist 7,227, beziehungsweise 7,244. In stark verdünnter Salzsäure (1 : 20) sind sie unlöslich, lassen sich daher ohne Schwierigkeit isolieren; durch Digestion mit konzentrierter Salzsäure lösen sie sich langsam unter Zurücklassung eines Teiles des Kohlenstoffes; in Kupfer-Ammonium-Chlorid lösen sie sich leicht unter Ausscheidung des gesamten Kohlenstoffes. Die Analysen ergaben:

Cohenit aus dem Eisen von Bemdego 91,06 *Fe*, 2,20 *Ni*, — *Co*, 6,73 *C*,
„ „ „ „ „ Magura 89,81 „ 2,08 „ 0,69 „ 6,42 „

während der Formel $[65\,Fe, 2\,(Ni, Co)]_8\,C$ entsprechen würde:

$$89{,}84\,Fe,\ 3{,}58\,(Ni, Co),\ 6{,}58\,C.$$

Derby[2]) untersuchte den Cohenit aus dem Eisen von Cañon Diablo und erhielt bei zwei Analysen:

	%	%
Eisen	92,88	91,67
Nickel und Kobalt	1,33	2,43
Phosphor	0,48	0,09
Kohlenstoff	5,33	6,07
	100,02	100,26

Ein abweichendes Verhalten zeigt das Meteoreisen von Ruffs Mountain, das keinen permanenten Magnetismus annimmt und

1) Das Carbid aus künstlichen Eisenlegierungen scheint jedoch nicht regulär zu krystallisieren.

2) Am. Journ. of Science **49**, p. 101.

ein Carbid enthalten soll, das fast genau der Formel Fe_4C entspricht.

Aus dem grönländischen tellurischen Eisen von Niakorna hat Forchhammer ein Kohlenstoffeisen isoliert, für welches er die Formel Fe_2C annahm. Shepard schlug für diese Verbindung den Namen Chalypit vor.

Beide Vorkommen bedürfen wohl noch bestätigender Untersuchungen.

b) Härtungskohle.

Der Name dieser Kohlenstoffform rührt daher, weil sie besonders im gehärteten Stahle auftritt. Da man annimmt, dass dieselbe in der ganzen Masse gleichförmig verteilt, also im Eisen gelöst vorhanden sei, nennt man sie auch Lösungskohle. Sieht man von der im Austenit enthaltenen Kohle ab, so ist im Eisen ober einer bestimmten Temperatur nur diese Kohlenstoffform vorhanden. Aus ihr bildet sich bei gewisser Temperatur die Carbidkohle heraus, deren Bildung aber dadurch verhindert werden kann, dass das Metall diese Bildungstemperaturen möglichst rasch durchläuft, also rasch abgekühlt wird. Solches Metall heisst gehärtet und die charakteristischen Eigenschaften des gehärteten Stahles hängen vom Vorhandensein der Härtungskohle ab.

Die Kohle des Martensites ist Härtungskohle, doch scheint es, dass diese Kohlenstoffform auch in anderen morphologischen Formelementen des Eisens und Stahles auftritt.

Beim Lösen des Metalles in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht die Härtungskohle in Form von Kohlenwasserstoffen, bei Behandeln mit kalter, verdünnter Salpetersäure bleibt sie zunächst in Gestalt eines tiefschwarzen Rückstandes ungelöst, der sich beim Schütteln rasch, in der Ruhe nach einigen Minuten, beim Erwärmen auf 100° unter Gasentwickelung löst, worüber später noch ausführlich gesprochen werden wird.

Die Ansichten über die Natur der Härtungskohle sind noch geteilt. Manche halten sie für elementaren Kohlenstoff, der in Eisen gelöst ist; Howe und Sorby nehmen an, dass dieselbe in zwei bestimmten Verbindungen auftrete, nämlich:

α) im Verhältnisse 99 : 1 (was etwa der Formel $Fe_{106}C_5$ oder $Fe_{21}C$ entsprechen würde) von grosser Härte, im gehärteten Stahl auftretend, und

β) im Verhältnisse 99,46 : 0,54 (dem die Formel $Fe_{79}\ C_2$ oder $Fe_{40}\ C$ ziemlich nahe kommen würde), weniger hart, neben Eisencarbid ($Fe_3\ C$) im angelassenen Stahle auftretend.

In ähnlicher Weise unterscheidet John Oliver Arnold:[1])

α) Krystalle von wenig verunreinigtem Eisen, welche sich beim Ätzen blassbraun färben, wie er vermutet infolge der Gegenwart geringer Mengen eines Carbides von der hypothetischen Zusammensetzung $Fe_{10}\ C$ und

β) Subcarbid, eine Verbindung von grosser Härte, die in gehärtetem und getempertem Stahle auftritt und die Zusammensetzung $Fe_{24}\ C$ besitzen soll. Diese Substanz (Martensit und Hardenit) zerfällt bei etwa 700° unter Freiwerden von Wärme in $Fe_3\ C$ und reines Eisen. Eine seiner bemerkenswertesten Eigenschaften ist seine Fähigkeit, permanent magnetisch zu werden.[2])

In neuerer Zeit neigt man jedoch immer mehr der Ansicht zu, der Härtungskohlenstoff sei nichts anderes als der in einer bestimmten Modifikation des Eisencarbides von der empirischen Zusammensetzung $Fe_3\ C$ enthaltene, und in überschüssigem Eisen gelöste Kohlenstoff.

---

1) „On the Influence of Carbon on Iron", Stevens Indicator, **13**, Nr. 2, p. 199.

2) Arnold schliesst auf die Existenz der Verbindung $Fe_{24}\ C$ aus der Thatsache, dass Eisen mit 0,89 % Kohlenstoff bei verschiedenartigen Beobachtungen eine Reihe von kritischen Punkten erkennen lässt, wie:

1. Deutlich markierten Sättigungspunkt bezüglich der Mikrostruktur von normal ausgeglühten und gehärteten Stahlsorten;
2. ein scharfes Maximum in der Recalescenzkurve;
3. einen Punkt in den Kompressionskurven von gehärtetem Stahl, bei welchem das molekulare Fliessen absolut aufhört, und
4. ein Maximum in jener Kurve, welche durch den Prozentgehalt an Kohlenstoff und den permanenten Magnetismus gehärteten Stahles als Koordinaten bestimmt ist.

Hieran liessen sich noch weiter schliessen:

5. Maximum der Festigkeit (und nahezu auch der Härtbarkeit) bei Stahl mit 0,8 bis 0,9 % Kohlenstoff;
6. Maximum der Differenz zwischen der magnetischen Transformationstemperatur beim Erwärmen und Abkühlen, und
7. ein Minimum der Zusammenziehung des Stahles bei seiner molekularen Umwandlung innerhalb der kritischen Temperaturzone.

Drittes Kapitel.

Die Bestandteile der Eisenlegierungen, Kohlenstoff. — Ansichten und Untersuchungen über gebundenen Kohlenstoff.

Zur Ergänzung des im vorigen Kapitel über Carbid- und Härtungskohle Mitgeteilten, ist es notwendig noch auf eine Reihe von Studien, welche sich mit Eisenlegierungen beschäftigen, die sowohl Härtungs- als Carbidkohle enthalten, einzugehen.

Eggertz[1]) erhielt beim Behandeln von Eisen mit einer Lösung von Jod in Eisenjodid einen kohligen Rückstand von der empirischen Zusammensetzung $C_{80}\,J + 20\,H_2\,O$ mit 60 % Kohlenstoff.

Der kohlige Rückstand, welcher beim Lösen von Eisen in Kupfer-Ammonium-Chlorid zurückbleibt, wurde von Andrew A. Blair[2]) untersucht. Er fand darin:

	%
Kohlenstoff	64,30
Wasser	20,28
Sauerstoff (direkt bestimmt)	8,86
Chlor	3,76
Stickstoff	0,45
Asche	2,45
	100,10

Eine zweite Partie des Rückstandes verlor beim Erhitzen im Wasserstoffstrome 39,25 %, von denen jedoch nur 12,54 % Wasser waren. Ölige und teerige Substanzen bildeten sich hierbei nicht. Der Rückstand war nicht krystallinisch und enthielt 57,84 % Kohlenstoff und 2,91 % Asche.

Die erstere Analyse würde ziemlich genau der Formel $3\,(C_{50}\,H_{21}\,Cl\,O_{15})\,N\,O_2$ entsprechen.[3]) Hiervon verbleibt nach dem Erhitzen ein Rückstand von $3\,C_{45}$, während die entweichenden Gase neben 19,5 $H_2\,O$ noch $3\,C_5$, O_{47}, $3\,H_8$, $3\,Cl$ und N enthalten müssen.

---

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 373; 1875, S. 440; 1881, S. 264.

2) Am. Chem. Journ.

3) Möglicher Weise ist der Stickstoff mit Wasserstoff verbunden und das Chlor kann auch ein Bestandteil der Asche sein.

Schützenberger und Bourgeois[1]) erhielten aus weissem Roheisen durch wiederholte Behandlung mit Kupferchloridlösung und salzsaurer Eisenchloridlösung einen braunschwarzen Rückstand, dessen Zusammensetzung im ausgewaschenen und bei 100° C. getrockneten Zustande (nach Abzug der Kieselsäure, des Graphites und anderer Fremdkörper) der Formel $C_{11} H_6 O_8$ entsprach. Dieses Kohlehydrat wurde von ihnen als Graphithydrat bezeichnet, und steht der Graphitsäure von Brodie oder dem Berthelot'schen Hydrographitoxyde nahe.

Die fragliche Verbindung giebt bei 250° rasch Wasser ab ohne sich aufzublähen; sie wird von gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme lebhaft angegriffen und geht unter Entwickelung roter Dämpfe in eine rotbraune amorphe, in Salpetersäure lösliche, in Alkohol, Alkalien, Ammoniak und reinem Wasser ebenfalls lösliche, aber daraus durch Zusatz neutraler Salze fällbare Substanz über. Die ammoniakalische Lösung giebt nach Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks mit Metallsalzen hellbraune Verbindungen. Die mittlere Zusammensetzung des Nitroproduktes ist:

	%
Kohlenstoff	52,27
Wasserstoff	3,52
Sauerstoff (Differenz)	41,45
Stickstoff	2,76
	100,00

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Blausäuregeruch und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, welcher durch Salpetersäure wieder in ein braunes Produkt verwandelt wird.

Obige Zahlen führen für die als Nitrographitoinsäure bezeichnete Substanz zu der Formel $C_{22} H_{17} (NO_2) O_{11}$; Schützenberger und Bourgeois halten dieselbe für identisch mit der von Eggertz durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen erhaltenen, eigentümlich braungelb gefärbte Lösungen gebenden Substanz. Verdampft man die salpetersaure Lösung, welche den chemisch gebundenen Kohlenstoff als lösliche Nitrographitoinsäure enthält, zur Trockne und behandelt mit Alkohol, so bleibt Kieselsäure und Graphit ungelöst, während die Nitrographitoinsäure u. s. w. in Lösung geht. Auf dieses Verhalten wollten die beiden

1) Compt. Rend. 80, p. 911; auszugsweise Chem. Centralbl. 1885, S. 387.

Beobachter eine Methode zur Bestimmung von Graphit und gebundenem Kohlenstoff gründen.

Zabudsky[1]) löste ein Roheisen, das neben 4,104 % gebundenem Kohlenstoff angeblich weder Graphit, noch Schwefel oder Phosphor enthielt (?), mit Natriumkupferchlorid, und fand, dass der verbleibende, dunkelbraune Rückstand, der sich ganz wie ein Kohlehydrat verhielt, am besten der Formel $C_{12}\,H_6\,O_3$ entsprach. Dieselbe Zusammensetzung zeigten die durch Zersetzung dieses Roheisens mit Chlorsilber oder auf elektrolytischem Wege erhaltenen Rückstände. Dieses Kohlehydrat lässt sich leicht nitrieren und giebt sehr leicht Halogenderivate, z. B. die Jodverbindung $C_{60}\,H_{29}\,J\,O_{15}$.

Ganz besonders interessant sind die von E. Donath ausgeführten Untersuchungen,[2]) die daher wörtlich angeführt werden sollen.

„Spiegeleisen wurde in gröberen Stücken zuerst mit Natriumkupferchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis das anfangs ausgeschiedene Kupfer ebenfalls weggelöst war (was bei den in Arbeit genommenen Mengen eine zeitraubende Operation war), dann mit einer, mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Eisenchlorid in der Kälte und zuletzt mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme anhaltend digeriert, um sicher alles Eisen in Lösung zu bringen. Der braunschwarze Rückstand wurde dann abfiltriert, mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und zuletzt mit heissem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet."

„Er gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

	%		%
C	58,13	H	2,52
	58,39		2,90
	57,86		2,80

er war jedoch stets, trotz sorgfältigsten, bis zum völligen Verschwinden der Silberreaktion fortgesetzten Auswaschens etwas chlorhältig, zeigte aber bei einer Verbrennung mit reinem Kalk im Glasrohr aus dem erhaltenen Chlorsilber nur 0,03 % Chlor; er

1) Prot. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, III; Ber. d. chem. Ges. 15, S. 946.

2) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1895, S. 149.

gab einen weissen Veraschungsrückstand von 1,28 %, welcher nach der qualitativen Untersuchung fast nur aus Kieselerde bestand."

„Wie man sieht, weichen die erhaltenen Resultate von denen, die Schützenberger und Bourgeois erhielten, nicht unwesentlich ab, was nicht unerklärlich ist, nachdem in beiden Fällen nicht konstatiert werden konnte, ob man es mit chemischen Individuen oder mit Gemengen zu thun hatte. Aber in gleicher Weise, wie durch diese, ist durch die angeführten Ergebnisse konstatiert, dass beim Behandeln von Eisen (das, wie Spiegeleisen, nur chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten soll) mit Kupferchlorid oder Kupferoxydsalzen überhaupt, der Kohlenstoff des Eisens, welcher dabei in Lösung geht, nicht als Kohlenstoff selbst, sondern als eine ausgesprochen organischen Charakter besitzende, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindung zurückbleibt, deren Bildung nicht gut erklärlich ist, wenn man annehmen sollte, dass der Kohlenstoff mit dem Eisen nicht in chemischer Atomverbindung enthalten ist. Diese braunschwarze Substanz wurde dann in der von den oben genannten Forschern angegebenen Weise mit Salpetersäure in diejenige Verbindung übergeführt, welchen diese den Namen Nitrographitoinsäure gaben, und zeigte ganz die von ihnen beschriebenen Eigenschaften."

E. Donath beanstandet den Namen Nitrographitoinsäure mit Recht, da es durchaus nicht erwiesen ist, dass sich der fragliche Körper in seiner Konstitution an die Graphitsäure anschliesst, ja nicht einmal, dass er ein Nitroderivat sei; er schlägt daher für denselben den weniger bestimmten Namen Carbazeïnsäure vor.

„Versuche, die Substanz aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, misslangen. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	%		%		%
C	51,62	H	2,9	N	2,52
	51,80		2,97		2,60
	51,89		2,86		

Diese Zahlen stimmen bedeutend besser mit den von Schützenberger und Bourgeois für diese Verbindung erhaltenen überein."

„Äusserst bemerkenswert ist das grosse Tingierungsvermögen dieser Nitrographitoinsäurelösungen, welches aber weit übertroffen

wird von dem Ammoniaksalze derselben, das durch Neutralisation dieser Säure mit Ammoniak und Verflüchtigung des Überschusses desselben durch Verdampfung der Lösung im Wasserbade als tiefschwarzer, glänzender, spröder Körper erhalten wird. Es ist diese Säure zweifellos diejenige Substanz, welche bei der „Eggertzprobe“ die charakteristische Färbung der mit Salpetersäure erzielten Stahllösungen verursacht. Diese Substanz, in angegebener Weise rein dargestellt, eignet sich zweifellos am besten zur Darstellung von Normallösungen für die Eggertzprobe, da sie eben dadurch eine Vergleichung mit der gleichen Substanz ermöglicht, und nicht mit ganz anderen Substanzen, die, wie die wohl in Vorschlag gebliebenen, gebrannter Zucker, Kaffee u. s. w., bloss ähnlich gefärbte Lösungen gaben, oder selbst wie die von Eggertz später vorgeschlagenen Lösungsgemische von Chloriden des Eisens, Kobaltes und Kupfers. Die Lösung des nitrographitoinsauren Ammoniaks giebt mit Metallsalzlösungen licht- bis dunkelbraune, flockige Niederschläge.“

„Das so erhaltene Barytsalz ergab bei der Analyse:

25,30 % C 1,25 % H
24,96 % „ 1,30 % „ und 41,70 % Baryt,

das Bleisalz enthielt 60,78 % Bleioxyd.“

Vergleichen wir die Arbeiten von Schützenberger und Donath miteinander, so stellen Schützenberger und Bourgeois für ihr „Graphithydrat“ die Formel $C_{11} H_6 O_3$ auf, während sich aus den Donath'schen Angaben (unter der Annahme, dass ausser dem elementaranalytisch bestimmten Kohlenstoffe und Wasserstoffe nur Sauerstoff zugegen sei) die Formeln $C_{58} H_{33} O_{29}$ oder vielleicht $C_{60} H_{34} O_{30}$ berechnen. Hieraus ergiebt sich das Atomverhältnis Kohlenstoff : Wasserstoff = 1,833, respektive 1,757 und 1,764, also eine ziemlich mangelhafte Übereinstimmung, welche darauf hinzudeuten scheint, dass wir es nicht mit einem einheitlichen Körper, sondern mit einem Gemenge verschiedener Stoffe zu thun haben.

Ein Vergleich der Analysen des Nitroproduktes ergiebt:

	Schützenberger und Bourgeois %	Donath %
Kohlenstoff	52,27	51,77
Wasserstoff	3,52	2,91
Stickstoff	2,76	2,56
Sauerstoff (aus der Differenz) . .	41,25	42,76

woraus sich die Formeln $C_{22}\,H_{17}\,(NO_2)\,O_{11}$ und $C_{47}\,H_{32}\,(NO_2)_2\,O_{25}$ berechnen würden. Erstere Formel verdoppelt giebt $C_{44}\,H_{34}\,(NO_2)_2\,O_{22}$, also um 3 CO weniger, aber um H_2 mehr, als die aus Donath's Analysen abgeleitete Formel, unterstützt also unsere frühere Vermutung.

Nach Schützenberger und Bourgeois hat man

für Nitrographitoinsäure	$C_{22}\,H_{17}\,(NO_2)\,O_{11}$
„ das (verdoppelte) Graphithydrat . . .	$C_{22}\,H_{12}\quad O_6$
es ergiebt sich somit eine Differenz von . .	$H_5\,(NO_2)\,O_5$

während man nach Donath hat

für die Carbazeïnsäure	$C_{47}\,H_{32}\,(NO_2)_2\,O_{25}$
„ das „Graphithydrat"	$C_{58}\,H_{33}\quad O_{39}$
Differenz	$\begin{cases} -\,C_{11}\,H_1 \quad O_{14} \\ +\quad {}_2(NO_2) \end{cases}$

was gleichfalls für das Vorhandensein eines Gemenges spricht.

Vergleicht man endlich die Analysen der Carbazeïnsäure und ihres Barytsalzes (nach Donath):

	Carbazeïnsäure %	Barytsalz %
Kohlenstoff	51,77	24,96
Wasserstoff	2,91	1,30
Stickstoff	2,56	—
Baryt	—	41,70

indem man die einzelnen Zahlen durch die entsprechenden Atomgewichte dividiert, so erhält man:

	Carbazeïnsäure	Barytsalz
Kohlenstoff	4,31 At.	2,08 At.
Wasserstoff	2,91 „	1,30 „
Stickstoff	0,18 „	— „
Baryt	— „	0,27 „

so ergiebt sich, wenn man dieselben auf eine gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen berechnet:

	Carbazeïnsäure	Barytsalz	Differenz
Kohlenstoff	4,31 At.	4,31 At.	—
Wasserstoff	2,91 „	2,69 „	— 0,22 At.
Stickstoff	0,18 „	—	— 0,18 „
Baryt	—	0,56 „	+ 0,56 „

was nicht möglich ist.

Bedenkt man jedoch, dass die Säure dem Barytsalze gegenüber zweimal so viele Wasserstoffatome mehr enthalten muss als letzteres Baryumatome enthält, und rechnet man daher die Zusammensetzung der Säure auf $2{,}69 + 2 \times 0{,}56 = 3{,}81$ Atome Wasserstoff um, so erhält man:

	Carbazeïnsäure	Barytsalz	Differenz
Kohlenstoff . . .	5,64 At.	4,31 At.	— 1,33 At.
Wasserstoff . . .	3,81 "	2,69 "	— 1,12 "
Stickstoff	0,23 "	—	— 0,23 "
Baryt	—	0,56 "	+ 0,56 "

Die Säure müsste somit erheblich mehr Kohlenstoffe enthalten als das Barytsalz, was allerdings gleichfalls unmöglich ist, aber zeigt, dass wohl auch die sogenannte Carbazeïnsäure ein Gemenge von Verbindungen ist, von denen nur ein Teil durch Barytsalze gefällt wird.

Aus der Analyse des Barytsalzes berechnet sich die empirische Formel $C_{21}\,H_8\,(NO_2)\,O_{17}\,Ba_3$, die so kompliziert ist, dass auch für dieses Salz die Vermutung nahe liegt, dass es ein Gemenge verschiedener Salze sein dürfte.

Osmond und Werth[1]) wählten einen Stahl von folgender Zusammensetzung zur Lösung nach Weyl's Methode:

	%
Kohlenstoff	0,49
Silicium	0,075
Schwefel	0,024
Phosphor	0,041
Mangan	0.37

Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, im luftleeren Raume getrocknet und auf tariertem Filter gewogen. Die bezüglichen Daten, sowie die Art der Behandlung des Stahles vor der Lösung ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

1) Mémorial de l'Artillerie de la Marine 1887, p. 240.

Zustand des Stahles	Geschmiedet und ohne Vorsichtsmaassregeln abgekühlt	Geschmiedet und geglüht	In kaltem Wasser gehärtet	Gehärtet und ausgeglüht
Zusammensetzung des trockenen Rückstandes.	%	%	%	%
Eisen	78,40	82,38	52,50	83,22
Kohlenstoff	12,00	11,27	18,90	9,92
Wasser	8,40	6,40	26,07	5,48
Summe	98,80	100,05	97,47	98,62
Gewicht des trockenen Rückstandes in % des Stahlgewichtes . . .	3,31	4,11	1,61	4,14
Kohlenstoff in % des Stahlgewichtes.				
Aus obigen Ziffern berechnet	0,397	0,463	0,306	0,41
Direkt gefunden	0,476	0,497	nicht bestimmt	0,497
Kohlenstoffverlust . . .	0,079	0,034	etwa 0,19	0,087
Absolutes Gewicht des gelösten Eisens in Grammen	11,280	9,806	11,520	10,304
Dauer der Lösung, Stunden	6	5	5	5

Diese Analysen, sowie der Anblick der Proben zeigen, dass der Rückstand ein Gemenge von grauen, magnetischen Flittern von metallischem Aussehen (offenbar unzersetztes Eisencarbid) mit einer schwärzlichen, amorphen, gelatinösen Substanz darstellte, welch letztere in ausgeglühtem Stahle sehr zurücktritt, in gehärtetem Stahle aber dominiert. Berechnet man den Eisengehalt als Carbid, so erhält man auf gleiche Kohlenstoffmengen bezogen:

Zustand des Stahles	Geschmiedet und ohne Vorsichtsmassregeln abgekühlt	Geschmiedet und geglüht	In kaltem Wasser gehärtet	Gehärtet und ausgeglüht
Eisencarbid .	$44\, Fe_3C$	$32\, Fe_3C$	$30\, Fe_3C$	$58\, Fe_3C$
Kohlehydrat (?)	$C_{50}(H_2O)_{44} = {}_2C_{25}(H_2O)_{22}$	$C_{72}(H_2O)_{56} = {}_8C_9(H_2O)_7$	$C_{40}(H_2O)_{50} = {}_{10}C_4(H_2O)_5$	$C_{35}(H_2O)_{35} = {}_{35}C(H_2O)$
Kohlenstoffverlust . . .	C_{18}	C_8	C_{42}	C_{19}

Wenn sich auch die Kohlehydrate der beiden letzten Reihen etwa durch die Formeln

$$\frac{H}{H} > C = C < \frac{OH}{OH}$$

und

$$\begin{array}{cccccc} & H & H & H & H & \\ & | & | & | & | & \\ H- & C- & C- & C- & C- & OH \\ & | & | & | & | & \\ & OH & OH & OH & OH & \end{array}$$

oder ähnlicher ausdrücken liessen, so ist es doch nicht möglich, die beiden ersteren als Gemenge der vorigen aufzufassen, und es ist deutlich, dass zur Aufklärung dieser Verhältnisse noch eingehende Studien notwendig sind.

Interessant ist es jedoch, die im vorigen Kapitel angeführten Untersuchungen Sir Frederik Abel's zum Vergleiche heranzuziehen. Rechnet man die dort gegebenen Zahlen auf Atome um, so erhält man:

Zustand des Stahles	Kalt gewalzter	Geglühter	Angelassener	Kalt gewalzter anderer Stahl
	Cementstahl			
Eisencarbid	32 $Fe_3 C$	15 $Fe_3 C$	21 $Fe_3 C$	28 $Fe_3 C$
Kohlehydrat (?) . .	$C(H_2 O)_3$	$C(H_2 O)$	$C_3(H_2 O)_5$	2 $C_3(H_2 O)_2$

Beide Untersuchungsreihen geben für ausgeglühten Stahl dieselbe Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte des Carbides, nämlich $C(H_2 O)$ oder ein Vielfaches dieser Formel.

T. W. Hogg[1]) erhielt bei Behandeln eines und desselben Stahles (1 °/₀ Kohlenstoff) im gegossenen und im ausgeglühten Zustande (und zwar in Form von Bohrspänen) mit einem Überschusse von verdünnter Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), wobei das Lösungsgefäss in kaltes Wasser gestellt wurde, Rückstände, welche, nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure, folgende Zusammensetzung zeigten:

1) Journ. Iron Steel Inst. 1896, Vol. II, p. 179.

	Ausgeglüht %	Gegossen %
Eisen	73,73	2,54
Kohlenstoff	8,43	49,41
Wasser	7,26	22,40
Stickstoff	3,20	8,25
Sauerstoff (Differenz)	7,38	17,40
Summe	100,00	100,00

In den vorstehenden Analysen ist das bei der Verbrennung erhaltene Wasser nicht auf Wasserstoff umgerechnet worden; doch scheint es, dass ein beträchtlicher Teil des letzteren nicht in Verbindung mit Sauerstoff vorliegt.

Berechnet man diese Analyse wie oben, so erhält man:

	Ausgeglüht	Gegossen
Eisencarbid	43,9 $Fe_3 C$	1,5 $Fe_3 C$
Kohlenstoffverbindung	3,8 $C_{14} H_{22} O_{33} N_6$	0,5 $C_7 H_4 O_4 N$

Diese Formeln stimmen mit den früher abgeleiteten nicht annähernd; nur das eine ist klar, dass die Zusammensetzung des organischen Rückstandes beim ausgeglühten Stahl weit komplizierter ist als im naturharten Zustande.

Diese Nitroprodukte erleiden auch bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Zersetzung.

Über die Einwirkung der Salzsäure auf Eisen-Kohlenstofflegierungen liegt eine ausführliche Arbeit von Eug. Prost[1]) vor. Er liess Salzsäure von verschiedener Konzentration auf weisses Roheisen von untenstehender Zusammensetzung einwirken:

	%
Eisen	85,920
Gebundener Kohlenstoff	2,685
Graphit	0,465
Phosphor	2,700
Silicium	0,915

1) Revue univ., Sept. 1890, p. 308; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1891, Nr. 5, S. 44. — Nach Privatmitteilungen wurde diese Arbeit im Laboratorium und auf Anregung von W. Spring in Lüttich begonnen, im Laboratorium L. L. de Koninck's aber beendet.

Hierbei verwendete er stets so viel Salzsäure, als zur Lösung eines, dem Roheisen gleichen Gewichtes reinen Eisens nach der Formel

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + 2\,H$$

notwendig gewesen wäre. Die Säurekonzentration wechselte nach bestimmten Verhältnissen. Jede Probe wurde sechs Stunden lang auf einem Bade auf etwa 85° C. erwärmt.

Ein Vergleich der Rückstände ergab zunächst, dass deren Aussehen wechselt und dass der gesamte Rückstand (4,19 bis 41,33 %) um so grösser war, je verdünntere Säure (311,00 bis 29,32 g. HCl per Liter) angewendet wurde. Die Analyse der Rückstände zeigte weiter, dass ihre Zusammensetzung wechselt; sie beweist, dass mit der Konzentration der Säure:

1. Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor steigt (Kohlenstoff = 2,35 bis 12,54 %; Wasserstoff = 0,12 bis 2,07 %; Phosphor = 0,93 bis 11,66 %);
2. der Eisengehalt abnimmt (91,80 bis 23,22 %).

Noch lehrreicher ist es, wenn man die Menge der Bestandteile des Rückstandes auf eine gleiche Roheisenmenge, z. B. auf 100 Teile, berechnet. Dann ergiebt sich, dass bei zunehmender Säurekonzentration, also bei zunehmender Angriffsenergie auf das Roheisen, der Rückstand enthält:

Eisen	37,947	bis	0,972
Kohlenstoff	1,047	„	0,625
Wasserstoff	0,050	„	0,087

Bezüglich des Phosphors sind die Resultate unregelmässig; Säuren von mittlerer Konzentration lieferten die grösste Menge Phosphor im Rückstande.

Auf diese Versuche hat L. L. de Koninck folgende Schlüsse gegründet:

„Ist die bei den Versuchen verwendete Säuremenge bekannt, ebenso die Zeit, während welcher Säure und Roheisen miteinander in Kontakt waren, so ist klar, dass das Roheisen, wenn es eine vollkommen homogene Masse wäre, sich in allen Fällen ganz auflösen, oder stets einen, in Menge und Zusammensetzung identischen Rückstand übrig lassen müsste. Da dies nicht der Fall ist, muss man annehmen, dass das Roheisen verschiedene Verbindungen enthält, deren einige sich in den Säuren leichter

auflösen als andere. Dies schliesst schon Halm[1]) aus seinen Versuchen. Auch ist leicht erklärlich, dass die Rückstandsmenge mit schwachen Säuren grösser ist, und dass die von 100 Teilen Roheisen im Rückstande verbleibende Eisenmenge abnimmt, wenn die Säurekonzentration steigt."

Dies erklärt auch die übrigen erwiesenen Thatsachen, nämlich:

1. Dass die Kohlenstoffmenge im Rückstande abnimmt, dass aber der Kohlenstoffgehalt desselben mit der Säurekonzentration wächst;
2. dass die Wasserstoffmenge im Rückstande von 100 Teilen Roheisen wächst, folglich auch der Wasserstoffgehalt des Rückstandes mit der Intensität der Säurewirkung zunimmt.

De Koninck nimmt an, das Roheisen bestehe aus reinem, in verdünntester Säure löslichem Eisen und aus drei Carbureten, die zu ihrer Inangriffnahme eine verschieden konzentrierte Säure bedürfen; ferner, dass, wie es den Thatsachen entspricht, durch die Säureeinwirkung auf jedes Carburet sich verschiedene Kohlenstoffverbindungen bilden, teils gasförmige oder flüchtige, teils bei gewöhnlicher Temperatur feste. Das Gewicht des in Frage befindlichen Roheisens sei P und das Kohlenstoffgewicht jedes Carburetes α, α', α''; weiter seien a, a', a'' die Teile von α, α', α'', welche nach der Einwirkung der Säure auf die Carburete als unlösliche organische Verbindungen übrig bleiben, und b, b', b'', die durch a, a', a'' fixierten Wasserstoffgewichte, endlich c, c', c'' die Eisengewichte der Carburete. Behandelt man nun das Roheisen mit einer so schwachen Säure, dass sie die Carburete nicht angreift, so wird das Eisen allein aufgelöst werden; der Rückstand wird die drei Carburete enthalten, mithin

Eisen	$= c + c' + c''$
Kohlenstoff	$= \alpha + \alpha' + \alpha''$
Wasserstoff	0

Ist die Säure so stark, dass sie ausser dem Eisen auch das erstere Carburet auflöst, so wird der Rückstand enthalten:

Eisen	$= c' + c''$
Kohlenstoff	$= a + \alpha' + \alpha''$
Wasserstoff	$= b$

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, S. 57.

Ist die Säure endlich so stark, dass sie auch das zweite und dritte Carburet angreift, so werden die gebildeten entsprechenden Rückstände enthalten:

Eisen	$= c''$	resp.	$= 0$
Kohlenstoff . . .	$= a + a' + a''$	„	$= a + a' + a''$
Wasserstoff . . .	$= b + b'$	„	$= b + b' + b''$

Vergleicht man diese theoretischen Resultate untereinander, so findet man, dass, entsprechend der steigenden Einwirkung auf das Roheisen:

1. Die Wasserstoffmenge im Rückstande sich allmählich von 0 bis auf ein Maximum erhöht;
2. dass die Eisenmenge sich von einem Maximum bis auf 0 vermindert, und dass
3. sich die Kohlenstoffmenge auch vermindert, aber ohne 0 zu erreichen, weil ein Kohlenstoffteil eines jeden Carburetes sich in fixe organische, in Säuren unlösliche Verbindungen verwandelt.

Prost hat nachgewiesen, dass, wenn die Säure eine gewisse Konzentration nicht erreichte, der Rückstand schwärzlich und dicht war; von dieser Konzentration ausgehend, änderte er dann sein Aussehen. Das muss eben erfolgen, wenn die Anwesenheit verschiedener Carburete im Roheisen richtig ist. Auch die verschiedenen Einwirkungserscheinungen der Salpetersäure auf Eisencarburet schreibt de Koninck der Anwesenheit verschiedener Carburete zu, während andere dieselben durch die Anwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoffe zu erklären suchten, was aber nur beweist, dass man dabei ausser Graphit den Kohlenstoff im Eisen in (mindestens) zwei Formen annimmt. Im Roheisen aber bilden die Carburete unleugbar den Hauptbestandteil; auch wären obige Betrachtungen über die Kohlenstoffverbindungen auf solche anderer Metalloide, die das Roheisen enthalten kann, anwendbar.

Prost bemerkt, dass die im unlöslichem Rückstande enthaltene Wasserstoffmenge eine solche ist, dass sie nicht ausschliesslich mit dem Kohlenstoff verbunden sein kann. Über diese interessante Thatsache versprach er weitere Untersuchungen.

Prost hat ferner 500 g Roheisen mit einer Säure behandelt, die 310 g HCl im Liter enthielt; der gewaschene und getrocknete Rückstand wurde mittels absolut reinen Äthers ausgezogen; die

erlangte Lösung war braun und ergab durch Verdampfen und Trocknen einen breiigen, schwarzbraunen Rückstand.

Derselbe enthielt:

	%
Kohlenstoff	79,70
Wasserstoff	10,75
Andere Elemente	9,55

Diese Zusammensetzung entspricht nach de Koninck recht gut dem Atomverhältnisse $C_3 H_5$ oder $C_5 H_8$. Prost hat nicht festgestellt, ob der Rest von 9,55 % Sauerstoff ist. Sollte dies der Fall sein, und es kann der Hauptsache nach kaum anders sein, so würden die der gefundenen Zusammensetzung entsprechenden Atomverhältnisse am besten der Formel $C_{11} H_{18} O$ entsprechen.[1]

Nach der Auflösung der Eisencarburete durch die Chlorwasserstoffsäure würden somit die entstehenden Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich aus der Luft stammenden) Sauerstoff aufnehmen.

In dem Rückstande von Roheisen hat Prost Schwefel im Zustande einer organischen Verbindung gefunden.

Viertes Kapitel.

Ansichten und Untersuchungen über gebundenen Kohlenstoff.

(Fortsetzung.)

Die wichtigsten Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen sind von Osmond und Werth[2]) ausgeführt worden.

Vergleichende Kohlenstoffverbindungen nach den Methoden von Eggertz und von Boussignault ergaben:

	Methode von Eggertz %	Methode von Boussignault %
Stahl, gewöhnlich	0,50 C	0,492 C
„ gehärtet	0,325 „	0,52 „
„ erst gehärtet, dann rasch im Schmiedefeuer ausgeglüht und in der Asche erkaltet	0,48 „	0,537 „
„ geschmiedet	0,52 „	—

1) De Koninck giebt irrtümlich $C_{10} H_{16} O_9$ an.

2) Mémorial de l'Artillerie de la Marine 1887, p. 227 ff.

Da gehärteter Stahl in Salpetersäure ohne Zurücklassung eines kohligen Rückstandes löslich ist, beim Auflösen in Salpetersäure der Flüssigkeit zwar eine schwächere Färbung, wie angelassener erteilt, diese jedoch in beiden Fällen den nämlichen Farbenton besitzt, untersuchten dieselben, ob das Kohlenstoffmanko, welches die Eggertz-Probe gegenüber der Boussignault'schen Methode bei gehärtetem Stahle nachweist, nicht bei der Lösung in gasförmigem Zustande entweiche.

Wenn man die Erscheinungen beim Angriffe eines und desselben Stahles im natürlichen und im gehärteten Zustande durch Salpetersäure von 24° *B* (25 cm^3 auf 5 g Stahl) aufmerksam verfolgt, so beobachtet man folgendes:

Die Kölbchen waren in ein Wasserbad von 15° C. zur Verringerung der Temperaturerhöhung eingestellt. Das Eisen löste sich zuerst in 5 bis 6 Minuten unter heftiger Gasentwickelung. In diesem Augenblicke waren beide Flüssigkeiten fast ungefärbt.

Der gehärtete Stahl hinterliess am Boden des Gefässes eine intensiv schwarze Substanz, welche sich ohne Gasentwickelung löste, und zwar beinahe augenblicklich, wenn man umschüttelte, in 2 bis 3 Minuten, wenn man es ruhig stehen liess, und färbte die Flüssigkeit dunkelbraun. Es blieb schliesslich ein leichter, brauner, gallertiger Niederschlag zurück, der sich in der Kälte nur äusserst langsam löste.

Der natürliche Stahl zeigt nach Auflösung des Eisens nur einen leichten, schwarzen Bodensatz, der sonst mit dem des gehärteten Stahles identisch ist, sich gleichfalls schwach löst und der Flüssigkeit eine ziemlich schwache Färbung erteilt. Dagegen schwimmen reichliche schwarzbraune Flocken in der Flüssigkeit welche sich nach und nach in eine gelatinöse, lichtbräunliche, Masse umwandeln, die denen gleicht, welche gehärteter Stahl giebt, aber viel voluminöser sind.

Diese Flocken, unmittelbar nach der Lösung des Härtungskohlenstoffes filtriert und bei 100° C. getrocknet, enthielten:

	%
Kohlenstoff	44,59
Wasser	22,50
Eisen	8,05
Sauerstoff und Stickstoff	24,86
	100,00

Dies würde[1]) $26\,C + 9\,H_2\,O + Fe + 11\,(O + N)$ entsprechen. Würde man hierbei annehmen, dass von den 11 $(O+N)$ nur 1 Atom N, 10 Atome aber O wären, so könnte man die Formel auch schreiben: $Fe\,C_{26}\,(H_2\,O)_9\,O_8\,(N\,O_2)$.

Sie werden durchsichtig und gelatinös, wenn sie ihr Eisen verlieren.

Wenn man die Niederschläge in der Kälte filtriert und bei 100° C. mit einer neuen Quantität Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (25 cm³) behandelt, so lösen sich alle beide ohne bemerkbare Gasentwickelung und geben den braunen Flüssigkeiten ungleiche Färbung; die Farbenintensität scheint mit dem Volum des angegriffenen Niederschlages in Zusammenhang zu stehen.

Erwärmt man nun die ersten braunen Flüssigkeiten (welche durch Filtration vom unlöslichen Rückstande getrennt wurden) auf 100°, so bleichen beide unter Gasentwickelung; aber die Lösung des gehärteten Stahles bleicht relativ stärker als die des natürlichen; die Gasentwickelung erscheint hier heftiger und dort erscheint sie reichlicher.

Wenn man die Gefässe, statt sie in kaltes Wasser zu tauchen, unmittelbar auf 100° C. erhitzt, so treten dieselben Erscheinungen in der nämlichen Reihenfolge, nur rascher, ein. Fixieren wir diese Ideen durch Zahlen, die ganz zufällig aus vielen anderen herausgegriffen wurden.

Stahl mit 0,85 % C.

Nennen wir L_1 die gefärbten Flüssigkeiten, welche unmittelbar nach der Auflösung des metallischen Eisens und der Härtungskohle durch Filtrieren von der unlöslichen Substanz P in der Kälte erhalten wurden; L_2 die gefärbten Flüssigkeiten, welche man durch wiederholte Erwärmung des Rückstandes auf 100° C. erhält.[2])

Alle diese Lösungen, auf 50 cm³ verdünnt und mit Normalstahl verglichen, ergeben:

	Scheinbarer Kohlenstoffgehalt des Stahles			
	naturhart		gehärtet	
L_1 (2 Minuten auf 100° C. erwärmt . .	0,56	1,12 %	0,91	1,17 %
L_2 (20 „ „ 100° „ „ . .	0,56		0,26	

1) H. v. Jüptner: „Kohlenstoffformen im Eisen", Stuttgart 1896.

2) Erfolgt die Erwärmung bei 14° C. mit Säure von 12° B oder bei 0° C. mit normaler Säure von 24° B, so wird die Flüssigkeit L_2 grünlich.

Vergleicht man die Lösungen der Typen L_1 und L_2 neuerdings nach 45 Minuten, beziehungsweise 1 Stunde 45 Minuten dauernder Erhitzung auf 100°, so findet man:

	Scheinbarer Kohlenstoffgehalt des Stahles			
	naturhart		gehärtet	
Nach 45 Minuten:				
L_1 (starke Gasentwickelung)	0,28	0,78 %	0,39	0,63 %
L_2 (keine „)	0,50		0,24	
Nach 1 Stunde 45 Minuten:				
L_1 (schwache Gasentwickelung) . . .	0,24	0,69 %	0,30	0,48 %
L_2 (keine „) . . .	0,45		0,18	
Unter normalen Bedingungen gab die Eggertz-Probe	0,81 %		0,41 %	

Also unmittelbar nach dem vollständigen Angriff gab der natürliche und der gehärtete Stahl ganz ähnliche Färbungen (1,12 und 1,17 %). Die spätere Erhitzung von L_1 bewirkt die Unterschiede; die Lösung L_2 verblasst nur wenig und regelmässig.

Es bleibt noch zu zeigen, dass die Entfärbung von L_1 von Kohlenstoffverlusten in Gasform begleitet ist.

Um den so entweichenden Kohlenstoff zu bestimmen, wurden die, beim normalen Lösen entwickelten, mit überschüssigem Sauerstoff gemengten Gase durch einen Apparat geleitet, welcher der Hauptsache nach bestand aus:

1. Einem Kühler,
2. einem Rohre, mit Kupferdrehspänen gefüllt und zur Rotglut erhitzt, um die Stickoxyde zu zersetzen,
3. einem, ebenfalls zur Rotglut erhitzten Rohre mit Kupferoxyd, um vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes zu erzielen,
4. Trockenröhren,
5. einem Liebig'schen Kugelapparate zur Absorption der Kohlensäure.

Man erhielt in dem Stahle mit 0,85 % C im Mittel aus zahlreichen Versuchen:

	Stahl	
	naturhart	gehärtet
	%	%
gasförmig entwichen C	0,342	0,500
in Lösung gegangen Rest	0,508	0,350
Summe	0,850	0,850
die Färbung der Lösung gab . . .	0,772	0,480

Man sieht, dass die Färbung der Lösung dem wirklich darin enthaltenen Kohlenstoffe proportional zu sein scheint.

Sei K der Koëffizient, mit welchem die erhaltenen Kohlenstoffgehalte multipliziert werden müssen, um die wirkliche Menge des gelösten Kohlenstoffes zu erhalten, so hat man:

für naturharten Stahl . . . . . $0{,}772\ K = 0{,}508$

„ gehärteten „ . . . . . $0{,}480\ K = 0{,}350$

woraus man für K die Werte 0,658 und 0,729 erhält, welche eine befriedigende Übereinstimmung zeigen.

Die Art der Gase, in welchen der Kohlenstoff enthalten ist, scheint innerhalb gewisser Grenzen mit den Lösungsbedingungen zu variieren.

Es wurde erkannt CO_2 und CNH; aber ausserdem entweicht ein Teil des Kohlenstoffes in einer Form, welche durch Kalilauge nicht absorbiert wird (CO oder Kohlenwasserstoff). Dieser letztere Anteil scheint für den Härtungskohlenstoff charakteristisch zu sein.

Durch ammoniakalische $BaCl_2$-Lösung (CO_2), sowie durch $AgNO_3$ (CNH) wurde die beim Lösen wirklich erhaltene Menge von CO_2 und CNH ermittelt zu:

		Stahl naturhart %	Stahl gehärtet %
C wurde gasförmig entwickelt als	CO_2	0,215	0,246
	CNH	0,050	0,044
	CO oder Kohlenwasserstoffe (△)	0,077	0,210
	Summe	0,342	0,500

Die Gegenwart von durch Kalilauge nicht absorbierbaren Gasen ist sehr bemerkenswert. Sie wurde nachgewiesen, indem in den oben beschriebenen Apparaten zwischen die Röhren mit Cu und mit CuO ein Kaliapparat eingeschaltet wurde. Der zweite Liebig'sche Kugelapparat am Ende der Verbrennungsröhre ergänzte das Gewicht für gehärteten Stahl, nicht aber für naturharten.

Diese Beobachtungen präzisieren durch bestimmte Erscheinungen die Unterschiede zwischen Härtungs- und Cementkohle.

Durch vorstehende Arbeit angeregt, hat H. v. Jüptner[1]) eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Härtungs- und Carbidkohle ausgearbeitet. Einige hierbei durchgeführte Studien sind hier von Interesse und müssen daher angeführt werden.

1) Journ. Iron Steel Inst. 1897, Vol. I; Stahl u. Eisen 1897, Nr. 14.

Denselben wurden die folgenden, von A. Ledebur untersuchten Stahlproben zu Grunde gelegt:

Bestandteile	A %	B %		C %	D %
Temperkohle	—	0,17		—	—
Carbidkohle	0,64	0,90	} 1,03	0,71	0,38
Härtungskohle	0,14	0,13		0,22	0,55
Gesamtkohlenstoff	0,78	1,20		0,93	0,93
Silicium	0,37	0,79		0,11	0,11
Mangan	0,26	0,40		0,11	0,11
Phosphor	0,01	0,07		0,03	—

A und B waren ausgeglüht, C in gewöhnlicher Weise abgekühlt und D in Wasser gehärtet. Die übrigen in diese Untersuchung einbezogenen Stahlsorten waren in gewöhnlicher Weise abgekühlt, doch war ihr Gehalt an Härtungs- und Carbidkohle nicht gewichtsanalytisch bestimmt worden.

Gewöhnlich wurden 0,2 g (in einzelnen Fällen auch mehr) der Probe eingewogen, in einem Proberöhrchen mit 10 cm³ verdünnter Salpetersäure (2 Vol. konzentrierte Säure + 3 Vol. Wasser) übergossen und in ein Gefäss mit kaltem Wasser eingestellt. Die Lösung erfolgt bei öfterem Umschütteln ziemlich rasch. Nach Aufhören jeder Gasentwickelung wurde durch ein trockenes, mit Salpetersäure „gehärtetes“ Filter (ohne auszuwaschen) filtriert und 2 cm³ des Filtrates in einer Messröhre mit einer ebenso behandelten Lösung des Normalstahles verglichen. Enthält der untersuchte Stahl nur geringe Mengen von Härtungskohle, so nimmt die Lösung einen grünlichen Farbenton an, der die Vergleichung erschwert. Für genaue Bestimmungen ist daher in solchen Fällen die Anwendung eines Normalstahles erforderlich, der gleichfalls grünliche Lösungen giebt, oder man wählt eine grössere Einwage. Nach dieser Methode wurden im Mittel folgende Zahlen erhalten:

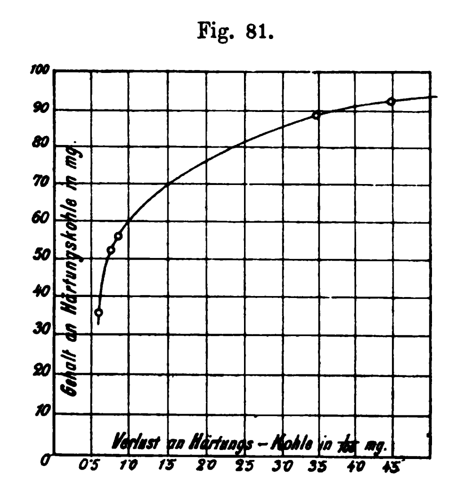
Probe	Härtungskohle		
	gewichtsanalytisch	colorimetrisch	Differenz
A	0,140	0,14	0,000
B	0,128	0,13	— 0,002
C	0,218	0,22	— 0,002

Es wurde nun das Verhalten obiger Lösungen bei längerem Stehen und beim Erwärmen auf 80° C. untersucht und in beiden Fällen ein allmähliches Verblassen nachgewiesen. Im ersten Falle (24 Stunden Stehen in der Kälte) ist der Verlust an Härtungskohle wie folgende Zahlen zeigen:

Probe	Verlust an Härtungskohle
A	0,14 × 0,167 = 0,02338 %
B	0,13 × 0,219 = 0,02847 %
C	0,22 × 0,069 = 0,02518 %
F	0,09 × 0,276 = 0,02484 %

ein sehr kleiner, so dass selbst mehrstündiges Stehenlassen der Lösungen keinen nennenswerten Fehler bedingt. Wenn man bedenkt, dass die Grösse dieses Verlustes schon durch 0,1 cm³ Differenz im Volumen der verglichenen Flüssigkeiten erheblich beeinflusst wird, so ist es wahrscheinlich, dass dieselbe für gleiche Zeiten nur von der Grösse der Oberfläche der fraglichen Lösungen abhängt und daher auf einen Oxydationsvorgang unter dem Einflusse des Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft oder auf eine Verflüchtigung von Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen ist.

Fig. 81.



Anders verhält sich die Sache beim Erwärmen der Lösungen auf 80° C., indem hier der Kohlenstoffverlust mit der Menge der vorhandenen Härtungskohle rasch steigt, wie folgende Zahlen zeigen:

Probe	Menge der vorhandenen Härtungskohle in mg	Nach 30 Minuten langem Erhitzen auf 80° C.	
		Abnahme der Färbung in %	Verlust an Härtungskohlenstoff in mg
E	0,0355	17,3	0,00614
B	0,0520	13,5	0,00703
A	0,0560	19,3	0,01079
C	0,0880	38,9	0,03426
F	0,0920	48,7	0,04476

Noch deutlicher ist dies in Fig. 81 ersichtlich, welche dasselbe graphisch zum Ausdruck bringt.

In welcher Weise die Farbenänderung mit der Dauer der Erhitzung fortschreitet, zeigt die folgende Tabelle:

Nr.	Probe	Volum der Härtungskohlenstoff-Lösung in cm^3 verglichen mit Normallösung nach Erhitzen auf 80° C. durch					Farbenintensität der Lösung in % nach Erhitzen auf 80° C. durch				
		0 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	0 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
1	A[1])	3,0	2,8	2,6	2,3	2,1	100,0	93,3	86,7	76,7	70,0
2	B[1])	3,2	2,9	2,9	2,2	2,1	100,0	90,6	90,6	66,7	65,6
3	C[1])	7,3[2])	5,5	4,9	4,9	4,6	100,0[2])	75,3	67,1	67,1	63,0
4	F[1])	2,9	2,6	2,4	2,2	2,3	100,0	89,6	82,7	75,8	79,3
5	A	3,9	—	—	—	3,2	100,0	—	—	—	82,1
6	B	3,8	—	—	—	3,0	100,0	—	—	—	78,9
7	C	6,3	—	—	—	5,5	100,0	—	—	—	87,3
8	A	3,9	—	2,0	—	—	100,0	—	51,3	—	—
9	B	3,5	—	1,9	—	—	100,0	—	54,3	—	—
10	C	5,2	—	3,0	—	—	100,0	—	57,7	—	—
11	F	5,5	—	2,9	—	—	100,0	—	52,7	—	—
12	A	4,2	—	2,2	—	—	100,0	—	52,4	—	—
13	B	3,5	—	2,3	—	—	100,0	—	65,7	—	—
14	C	5,5	—	3,2	—	—	100,0	—	58,2	—	—
15	F	6,2	—	3,1	—	—	100,0	—	50,0	—	—

1) Die Anfangstemperatur war unter 70° C.
2) Trüb; die Trübung verschwand beim Erhitzen.

Die Bestimmung der Härtungskohle kann auch — was in manchen Fällen vorteilhaft ist — in der Art durchgeführt werden, dass man die Stahlprobe, wie vorher, in kalter verdünnter Salpetersäure löst, durch ein trockenes gehärtetes Filter filtriert, einen aliquoten Teil des Filtrates im Wasserbade auf 80° C. erwärmt und erst jetzt zur Farbenvergleichung schreitet. Auf diese Weise wurden (nach 30 Minuten langem Erwärmen auf 80° C.) unter anderen folgende Zahlen erhalten:

Probe	Versuchs-Serie		
	1	2	3
	1 cm³ der Lösung entspricht mg der Härtungskohle		
A	0,01914	0,02800	0,02545
B	0,01793	0,02737	0,02261
C	0,01796	0,02933	0,02750
Mittel	0,01834	0,02823	0,02519

Was nun die Bestimmung der Carbidkohle betrifft, so wurde zunächst die Auflösung des nach Behandlung des Stahles mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte verbleibenden und auf einem (gehärteten) Filter gesammelten Rückstandes in verdünnter Säure bei 80° C. versucht. Die Metallprobe wurde, wie früher, in 10 cm³ kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, der Rückstand auf einem trockenen, gehärteten Filter gesammelt, das Filtrat zur Bestimmung der Härtungskohle verwendet, das Filter gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen, samt dem Rückstande in ein Proberöhrchen gebracht, mit 10 cm³ verdünnter Salpetersäure übergossen und in einem Wasserbade bei 80° C. so lange erwärmt, bis vollständige Lösung des Rückstandes erzielt wurde. Nach Absitzenlassen der Filterfasern wurden 2 cm³ der klaren Lösung in eine Messröhre gebracht und mit der Normallösung verglichen. Einige der so erhaltenen Mittelwerte sind folgende:

Probe	Carbidkohle %		
	gewichtsanalytisch	colorimetrisch	Differenz
A	0,64	0,65	+ 0,01
B	0,90	0,95	+ 0,05
C	0,71	0,70	— 0,01

Wie obige Zahlen zeigen, erhält man durch diese Methode weit grössere Differenzen als sie bei der Bestimmung der Härtungskohle auftreten, was wohl teilweise auf Carbidverluste beim Filtrieren, hauptsächlich aber darauf zurückzuführen ist, dass beim Lösen des Stahles bei 80° C. verschiedene Mengen der Lösungsflüssigkeit verdampfen, entsprechend der zur Lösung erforderlichen Zeit und der Grösse der Flüssigkeitsoberfläche, und dass daher die abpipettierte Flüssigkeitsmenge nicht genau der in Rechnung gezogenen entspricht. Auch können kleine, von den Filterpapierfasern eingeschlossene Teile des Carbides unbeachtet bleiben und so zu geringe Carbidkohlenstoffmengen in der Lösung gefunden werden. Um diese Schwierigkeit so viel wie möglich zu umgehen und die Arbeit zu vereinfachen, wurde die folgende (zweite) Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Härtungs- und Carbidkohle angenommen.

Zur Bestimmung der Härtungskohle werden 0,2 g Stahl in verdünnter Salpetersäure (2 : 3) in der Kälte, d. h. durch Einstellen in kaltes Wasser gelöst. Die Lösung wird öfter geschüttelt und, wenn keine Gasentwickelung mehr bemerkbar ist, gut gemischt und durch ein trockenes, gehärtetes Filter, ohne auszuwaschen, filtriert. 2 cm³ des Filtrates werden zur Bestimmung der Härtungskohle durch direkte Vergleichung mit der Normallösung benutzt, während weitere 2 cm³ einstweilen beiseite gestellt werden.

Inzwischen werden zur Bestimmung der Carbidkohle 0,4 g der zu untersuchenden Probe eingewogen, 10 cm³ der erwähnten verdünnten Salpetersäure zugesetzt und gleichzeitig mit den früher zur Seite gestellten 2 cm³ der Härtungs-Kohlenstoff-Lösung in ein Wasserbad von 80° C. gebracht. Sobald vollständige Lösung erzielt wurde, werden beide Serien von Lösungen aus dem Wasserbade genommen und mit derselben Normallösung verglichen. Von dem verglichenen Volumen der Lösung des Gesamt-Kohlenstoffes wird das verglichene Volumen der auf 80° C. erwärmten Härtungskohlenstofflösung abgezogen, wodurch man das, dem Carbidkohlenstoffe entsprechende Lösungsvolumen erhält, aus welchem der Prozentgehalt an Carbidkohle leicht berechnet werden kann.

Zur Vergleichung benutzt man zweckmässig eine unveränderliche empirische Normallösung, die aus einer schwach angesäuerten Lösung von $Fe_2\,Cl_6$ und $Co\,Cl_2$ besteht. Mit dem Zusatz an Salz-

säure muss sehr sorgfältig verfahren werden, da hierdurch leicht ein zu grünlicher Farbenton hervorgerufen werden könnte. Will man einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit erreichen, so empfiehlt es sich, mit zwei Normallösungen zu vergleichen, die im Farbenton nur wenig von einander abweichen.

Sollten die zur Farbenvergleichung benutzten Messröhren nicht genau gleich weit sein, was durch Vergleichung der Längen ihrer Teilungen erkannt wird, so lässt sich leicht eine Volumenkorrektur anbringen, wenn man bedenkt, dass die Farbenintensität einer und derselben Lösung dem Quadrate der Dicke der Flüssigkeitsschichte direkt proportional, den Höhen gleicher Flüssigkeitsvolumen also verkehrt proportional ist.[1])

Die Bestimmung der Härtungs- und Carbidkohle auf colorimetrischem Wege gelingt leicht, schnell und befriedigend. Jedoch sind mit dieser Methode einige Schwierigkeiten verbunden, welche erwähnt werden müssen. Eine der wichtigsten Fehlerquellen ist die leichte Angreifbarkeit des Carbides durch Säuren. Es ist daher ziemlich schwierig, Normalstahlproben zu erhalten, deren Gehalt an Härtungs- und Carbidkohle genau bestimmt ist.

Auch die Lösung des Carbidkohlenstoffes in verdünnter Salpetersäure ist nicht unveränderlich. Die folgende Tabelle giebt den Kohlenstoffverlust dieser Lösungen (oder richtiger die Abnahme der Färbung) nach langem Stehen in mg.

Probe	mg Carbidkohle in 1 cm^3	Kohlenstoffverlust in mg, wenn die Lösung gestanden hat			
		20 Stunden	24 Stunden	26 Stunden	45 Stunden
A	0,262	—	0,014	—	—
„	0,360	0,015	—	0,013 (0,028)	0,007 (0,035)
B	0,380	—	—	0,000	—
„	0,536	0,044	—	0,052 (0,096)	0,020 (0,116)
C	0,049	—	0,015	—	—

Diese Veränderung ist jedoch, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, so gering, dass selbst mehrstündiges Stehenlassen keinen merklichen Fehler verursacht.

---

1) Beispiele über die Durchführung dieser Analysen siehe die oben citierten Quellen.

Ganz anders verhalten sich hingegen die Lösungen der Härtungskohle. Es wurde schon früher erwähnt, dass sie beim Erwärmen um so stärker abzubleichen scheinen, je mehr Härtungskohle sie enthalten. Aber schon die ursprüngliche Lösung der Härtungskohle scheint bei verschiedenem Gehalt an Kohlenstoff, beziehungsweise bei demselben Stahl im gehärteten und ausgeglühten Zustande ein verschiedenes Färbevermögen zu besitzen. So ergaben die Probe C (naturhart) und D (derselbe Stahl in Wasser gehärtet):

Probe	C			D		
Nr.	colori-metrisch %	gewichts-analytisch %	Differenz %	colori-metrisch %	gewichts-analytisch %	Differenz %
			Härtungskohle.			
1	0,2360	0,22	+ 0,0160	0,3730	0,55	— 0,1770
2	0,2250	0,22	+ 0,0050	0,3940	0,55	— 0,1560
3	—	—	—	0,3677	0,55	— 0,1823
4	—	—	—	0,3730	0,55	— 0,1770
5	—	—	—	0,3568	0,55	— 0,1932
Mittel	0,2310	0,22	+ 0,0110	0,3729	0,55	— 0,1771
			Carbidkohle.			
1	0,7102	0,71	+ 0,0002	0,4345	0,38	+ 0,0548
2	—	—	—	0,4056	0,38	+ 0,0256
3	—	—	—	0.4042	0,38	+ 0,0242
Mittel	0,7102	0,71	+ 0,0002	0,4147	0,38	+ 0,0347

Dies beweist, dass es sowohl zur Bestimmung der Härtungskohle als auch des Gesamtkohlenstoffes nach der gewöhnlichen Eggertz'schen Methode nötig ist, Normalstahl von möglichst ähnlichem Gesamt- und Härtungskohlenstoffgehalte zu benutzen.

Es handelt sich hier um einen bei der Eggertz-Probe auftretenden Kohlenstoffverlust, den H. J. Howe[1]) zuerst als „Missing Carbon" bezeichnete, und worüber T. W. Hogg[2]) eine interessante Arbeit veröffentlicht hat, auf welche hier näher eingegangen werden muss.

1) Journ. Iron Steel Inst. 1896, Vol. I, p. 170.
2) Journ. Iron Steel Inst. 1896, Vol. II, p. 179.

Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. ergiebt die colorimetrische Probe Resultate, welche T. W. Hogg in folgender Weise einteilt:

Zustand des Kohlenstoffes im Stahl	Einwirkung kalter Säure
a) amorpher Kohlenstoff . .	Schwarz, unlöslich.
b) normales Carbid . . .	Schwarz, magnetisch, unlöslich.
c) gelöstes Carbid . . .	Braune, unlösliche Nitroverbindung.
d) unbekanntes Carbid . .	Entweder unter Bildung von CO_2 unmittelbar zersetzt oder eine farblose Verbindung bildend.

a) (Amorpher Kohlenstoff), der auch von heisser Säure nicht angegriffen wird, kann nur in hochgekohlten, manganarmen Stahlsorten auftreten[1]; b) wird von heisser Salpetersäure zersetzt, indem sowohl das Eisen, als auch eine braune Nitroverbindung in Lösung geht; c) wird schon von kalter Säure unter Bildung einer braunen Nitroverbindung gelöst; den Zustand d) endlich hält Hogg für identisch mit dem sogenannten Härtungskohlenstoff.[2])

Man sieht, dass also auch T. W. Hogg ebenso, wie der Verfasser[3]) und Andere zu der Annahme geleitet wird, dass noch eine andere bisher unbekannte Form des Kohlenstoffes im Stahle existieren müsse.

Hogg teilt nun die folgende Tabelle mit, welche sich auf Stahlsorten mit steigendem Kohlenstoffgehalte und 0,4 bis 0,6 % Mangan bezieht, die in kaltem Salzwasser gehärtet waren.

---

1) Temperkohle.

2) Nach Osmond und Werth ist Härtungskohlenstoff jene Form dieser Elemente, die schon durch kalte verdünnte Salpetersäure gelöst wird, umfasst also die Hogg'schen Formen c) und d). Auch ist es keineswegs sicher, dass es eine bestimmte Kohlenstoffform giebt, die sich wie die von Hogg mit d) bezeichnete verhält; es ist ganz gut möglich, dass die verschiedenen Kohlenstoffformen ungleiches Färbevermögen besitzen.

3) „Kohlenstoffformen im Eisen", Sammlung chem.-techn. Vorträge von Dr. Ahrens, Bd. I, S. 453 ff.

Durch Verbrennung ermittelter wirklicher Kohlenstoffgehalt %	Colorimetrisch ermittelter Kohlenstoffgehalt in gehärtetem Stahl %	*C*-Differenz („Missing-Carbon“) %	*C*-Differenz in % des Gesamt-Kohlenstoffgehaltes
0,10	0,06	0,04	40,00
0,14	0,10	0,04	28,57
0,21	0,10	0,11	47,62
0,25	0,13	0,12	48,00
0,30	0,17	0,13	43,33
0,35	0,17	0,18	51,43
0,39	0,23	0,16	41,02
0,45	0,25	0,20	44,44
0,50	0,28	0,22	44,00
0,62	0,41	0,21	33,87
0,70	0,35	0,35	50,00
0,75	0,32	0,43	57,33
0,84	0,35	0,49	58,33
0,92	0,41	0,51	55,43
1,00	0,50	0,50	50,00
1,25	0,74	0,51	40,80
1,50	1,10	0,40	26,66
1,64	1,33	0,31	18,90
1,70	1,35	0,35	20,58
2,40	2,10	0,30	12,50
3,10	2,82	0,28	9,03
6,50	6,50	0,00	0,00

Die Legierung mit 3,1 % enthielt nur Spuren von amorphem Kohlenstoff (Temperkohle), Mangan und Silicium.

Die Legierung mit 6,50 % ist ein Ferromangan; rasche Abkühlung scheint hier keinen Einfluss auf den Kohlenstoff auszuüben.

Es ist gewiss sehr auffallend, dass die Eggertz-Probe bei gehärtetem Stahl mit etwa 0,88 % Kohlenstoffgehalt einen Maximalverlust ergiebt, also bei einem Kohlenstoffgehalte, welcher dem Sättigungspunkte Professor Arnold's[1]) (mit 0,89 % *C*) entspricht.

E. H. Saniter hat mit Berücksichtigung der Arnold'schen Theorie bei Diskussion von Hogg's Arbeit folgende Berechnung angestellt:

---

1) Minutes of Procedings of the Inst. of Civil Eng. Vol. **123**, p. 127 bis 162.

Aus Hogg's Tabelle folgt, dass 0,89 % Kohlenstoff in gehärtetem Stahle, d. i. 100 % von Arnold's Subcarbid ($Fe_{24}\,C$), dieselbe Färbung geben, wie 0,385 % Kohlenstoff[1]) als normales Carbid ($Fe_3\,C$). Wenn nun in Stahl von weniger als 0,89 % Kohlenstoff dieser nur als Subcarbid, in solchem mit höherem Kohlenstoffgehalte aber in wechselnden Mengen von $Fe_{24}\,C$ und $Fe_3\,C$ (entsprechend dem über den Sättigungspunkt hinausreichenden Kohlenstoffüberschusse) vorhanden ist, so ergiebt sich die nähere Zusammensetzung des abgeschreckten Stahles wie folgt: [2])

Für abgeschreckten Stahl mit 1,7 % C werde beispielsweise der Sättigungspunkt auf 0,76 % C herabgemindert, d. h. es können nur 0,76 % C als $Fe_{24}\,C$ existieren, während der Rest als $Fe_3\,C$ vorhanden sein muss.

Für gehärteten Stahl mit weniger als 0,89 % C berechnet sich das Resultat der Eggertz-Probe nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Gesamtkohlenstoff} \times 0{,}385}{0{,}89}.$$

Für abgeschreckten Stahl mit mehr als 0,89 % C wurde angenommen, dass der Kohlenstoff des Carbides $Fe_3\,C$ den vollen Farbenwert (1) ergäbe, während der des Subcarbides sich berechnet zu:

$$\frac{\text{Subcarbid} \times 0{,}385}{0{,}89}.$$

Nach dieser Methode berechnet Saniter mit Zugrundelegung der Angaben von Hogg die folgende Tabelle:

---

1) Aus den Werten für 0,84 und 0,92 % Kohlenstoff proportional umgerechnet.

2) Die Schlussfolgerungen Saniter's scheinen immerhin etwas gewagt.

Berechnete Zusammensetzung des gehärteten Stahles in %			Gesamtkohlenstoffgehalt (Hogg) in %	Colorimetrisch gefundener *C*-Gehalt in %		Differenz
Fe	Fe_3C	$Fe_{24}C$		gefunden nach Hogg	berechnet nach Saniter	%
88,7	—	11,3	0,10	0,06	0,043	— 0,017
84,2	—	15,8	0,14	0,10	0,06	— 0,04
76,3	—	23,7	0,21	0,10	0,09	— 0,01
71,8	—	28,2	0,25	0,13	0,11	— 0,02
66,1	—	33,9	0,30	0,17	0,13	— 0,04
60,5	—	39,5	0,35	0,17	0,15	— 0,02
55,9	—	44,1	0,39	0,23	0,17	— 0,06
49,2	—	50,8	0,45	0,25	0,19	— 0,06
43,5	—	56,5	0,50	0,28	0,22	— 0,06
29,9	—	70,1	0,62	0,41	0,27	— 0,14
20,9	—	79,1	0,70	0,35	0,30	— 0,05
15,3	—	84,7	0,75	0,32	0,32	0
5,1	—	94,9	0,84	0,35	0,36	+ 0,01
—	0,5	99,5	0,92	0,51	0,41	0
—	2,0	98,0	1,00	0,50	0,50	0
—	6,35	93,35	1,25	0,74	0,78	+ 0,04
—	10,7	89,3	1,50	1,10	0,98	— 0,12
—	13,05	86,95	1,64	1,33	1,20	— 0,13
—	14,1	85,9	1,70	1,35	1,27	— 0,08
—	26,25	73,75	2,40	2,10	2,13	+ 0,03
—	38,4	61,6	3,10	2,82	2,79	— 0,03

Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und direkt gefundenem colorimetrischen Kohlenstoffgehalt ist gewiss auffallend.

Albert Sauveur[1]) hebt hervor, dass das Verhältnis zwischen dem colorimetrischen Kohlenstoffabgange und dem Gesamtkohlenstoffgehalte gehärteten Stahles bis zu etwa 1 % *C* mit nur zwei Ausnahmen ein nahezu konstantes ist. Steigt der Kohlenstoffgehalt jedoch über 1 %, so nimmt der colorimetrische Kohlenstoffverlust rasch ab. Zur Erklärung zieht er die mikroskopische Struktur gehärteter Stahlproben mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte heran. Es ist bekannt, dass:

1. Der Kohlenstoff des gehärteten Stahles als Carbidkohle (im Cementit) und als Härtungskohle (im Martensit) auftritt, und
2. dass der Kohlenstoffverlust im gehärteten Stahle, den die Eggertz-Probe ergiebt, nur von der Härtungskohle herrührt.

Sauveur berechnet nun untenstehende Tabelle in nachfolgender Weise:

1) a. a. O. S. 191.

Ist c der Gesamtkohlenstoffgehalt des Stahles, x der Gehalt an Martensit und y jener an Cementit, so haben wir:

$$x + y = 100$$

und, da der Martensit 0,9 %, der Cementit aber 6,67 % C enthält,

$$\frac{0{,}90\ x}{100} + \frac{6{,}67\ y}{100} = c.$$

Diese beiden Gleichungen geben:

$$y = \frac{100\,c - 90}{577}$$

und daher den Gehalt an

$$\text{Cementkohlenstoff} = \frac{(100\ c - 90)\ 6{,}67}{577};$$

der Rest ist Martensitkohlenstoff.

In der folgenden Tabelle geben die Reihen 3 und 4 den Gehalt des Stahles an Martensit- und Cementitkohlenstoff an, während die beiden letzten Reihen den Kohlenstoffabgang der Eggertz-Probe in Prozenten des Gesamt-, beziehungsweise des Martensitkohlenstoffes ausdrücken.

Gesamtkohlenstoffgehalt nach Hogg %	Metallographische Zusammensetzung %		Martensitkohlenstoff %	Cementitkohlenstoff %	Kohlenstoffabgang %	Kohlenstoffabgang in % des	
	Martensit	Cementit				Gesamtkohlenstoffes	Martensitkohlenstoffes
0,10	85 M + 15 F	0	0,10	0	0,04	40	40
0,14	100	0	0,14	0	0,04	29	29
0,21	100	0	0,21	0	0,10	48	48
0,25	100	0	0,25	0	0,12	48	48
0,30	100	0	0,30	0	0,13	43	43
0,35	100	0	0,35	0	0,18	51	51
0,39	100	0	0,39	0	0,16	41	41
0,45	100	0	0,45	0	0,20	44	44
0,50	100	0	0,50	0	0,22	44	44
0,62	100	0	0,62	0	0,21	34	34
0,70	100	0	0,70	0	0,35	50	50
0,75	100	0	0,75	0	0,43	57	57
0,84	100	0	0,84	0	0,49	58	58
0,92	99,65	0,35	0,90	0,02	0,51	55	57
1,00	98	2	0,89	0,11	0,50	50	56
1,25	94	6	0,85	0,40	0,51	41	60
1,50	90	10	0,81	0,69	0,40	27	49
1,64	87	13	0,78	0,86	0,31	19	40
1,70	86	14	0,77	0,93	0,35	21	45
2,40	74	26	0,67	1,73	0,30	12	45
3,10	62	38	0,56	2,54	0,28	9	50
6,50	3	97	0,03	6,47	0,00	—	—
						Mittel	47

Im Mittel beträgt also der Kohlenstoffabgang 47 % des vorhandenen Martensitkohlenstoffes, und, wenn wir von den beiden abnormen Werten von 29 und 34 % absehen, 49 %.

Es entgeht somit etwa die Hälfte des Martensitkohlenstoffes der Entdeckung durch die colorimetrische Methode. Dies stimmt vollkommen überein mit den Kohlenstoffbestimmungen Howe's,[1]) welcher bei Stahl mit 0,21 % Kohlenstoff nach dem Abschrecken ober dem kritischen Punkte einen Kohlenstoffverlust von 45 % erhielt, sowie mit den Zahlen von Osmond und Werth, nach welchen bei einem Stahl von 0,90 % C der Kohlenstoffabgang 47 und 51 % betrug. Sauveur schliesst hieraus, dass der Kohlenstoffabgang in einem konstanten Verhältnisse zum Kohlenstoffgehalt des Martensites stehe.

Die oben erwähnte Abhandlung Howe's ist von besonderem Interesse, wenn es sich, wie in unserem Falle, um die Bestimmung der verschiedenen Formen des gebundenen Kohlenstoffes im allgemeinen handelt. Derselbe erhielt nämlich bei Stahl mit 0,21 % C folgende Zahlen:

Nr.	Härtungstemperatur in °C.		Kohlenstoffabgang %		Metallographische Zusammensetzung in %		
					Martensit	Perlit	Ferrit
6	880	Ober Ar_3	0,092	Mittel = 0,094	100	0	0
7	836		0,095		100		
4	797		0,102		100		
16	761		0,082		100		
15	733		0,095		100		
12	714	Anfang von Ar_2 . .	0,102		97,20		2,80
18	713		0.093		86,00		14,00
9	698	Mitte von Ar_2 . . .	0.096		70,20		29,80
5	652	Zwischen Ar_2 und Ar_1	0,100		35,20		64,80
14	650		0,084		30,80		69,20
21	633		0,084		32,00		68,00
10	626		0.084		31.50		68,50
22	620	Anfang von Ar_1 . . .	0,091		30.00	1,60	68,40
11	600	Ende von Ar_1 . .	0,034		4,00	17,50	78,50
3	590		0,047		2,00	22,20	75,80
8	575	Unter Ar_1	0,029		0	21,10	78,90
9	532		0.005			23.20	76,80
13	512		0,018			23,00	77,00
17	340		0,000			22,60	77,40
20	263		0,000			24,80	75,20
23	20		0,008			23,60	76,40

1) „Hardening of Steel", Journ. Iron Steel Inst. 1895, II, p. 258.

Berechnet man hieraus den Kohlenstoffabgang in Prozenten des Gesamtkohlenstoffes (der in diesem Falle mit jenem des Martensites, resp. Perlites identisch ist) so erhält man:

Nr.		Martensit %	Perlit %	C-Abgang in % des Gesamt-C	Mittel	
6	Ober Ar_3	100	0	43,9	44,5	45,1
7		100		45,2		
4		100		48,6		
16		100		39,5		
15		100		45,2		
12	Anfang von Ar_3 . .	97,20	0	48,6	46,5	
18		86,00		44,3		
9	Mitte von Ar_3 . . .	70,20	0	45,7	45,7	
5	Zwischen Ar_3 und Ar_1	35,20	0	47,6	41,9	
14		30,80		40,0		
21		32,00		40,0		
10		31,50		40,0		
22	Anfang von Ar_1 . . .	30,00	1,60	43,3	43,3	27,3
11	Ende von Ar_1 . .	4,00	17,50	16,2	19,3	
3		2,00	22,20	22,4		
8	Unter Ar_1	0	21,10	13,8	4,8	
19			23,20	2,4		
13			23,00	8,6		
17			22,60	0,0		
20			24,80	0,0		
23			23,60	3,8		

Wenden wir uns nun wieder zu der früher besprochenen Arbeit des Verfassers, so finden wir den Wert eines Kubikcentimeters der verglichenen Gesamtkohlenstofflösungen:

bei Probe A . . . . 0,78 : 15,30 = 0,051 % C
„ „ B . . . . 1,03 : 21,29 = 0,0484 % „
„ „ C . . . . 0,93 : 18,44 = 0,0504 % „
„ „ F . . . . 1,414 : 26,32 = 0,0537 % „

Mittel = 0,0509 % C

Andererseits beträgt der Wert eines Kubikcentimeters der kalt gewonnenen Härtungskohlenstofflösung in denselben Beispielen im Mittel 0,059 % Härtungskohle, und wir erhalten somit

den durchschnittlichen Kohlenstoffabgang für die Härtungskohle zu

$$\frac{(0{,}059 - 0{,}051)\,100}{0{,}051} = 15{,}7\,\%.$$

Vergleicht man in denselben Beispielen und bei Probe D die Färbekraft der Lösungen von Härtungs- und Carbidkohle miteinander, und setzt letztere = 100, so erhält man:

Probe A (ausgeglüht)	78,46	Mittel = 78,17
„ B („)	77,87	
„ C (naturhart)	83,66	
„ D (in Wasser gehärtet) .	52,55	

Wir haben somit:

Färbekraft der Lösung von	Howe	Osmond und Werth		Sauveur	Jüptner	
Carbidkohle	—	104	100	—	108	100
Gesamtkohlenstoff . . .	100	100	96	100	100	92,7
Härtungskohle in ausgeglühtem Stahl	—	88	85	—	84	78
Härtungskohle in gehärtetem Stahl	55	51	65	51	53	52

also eine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen unabhängigen Untersuchungen, die um so auffallender ist, wenn man bedenkt, dass denselben verschiedene (d. h. in verschiedenen Härtungszuständen befindliche) Normalstahle zu Grunde gelegt wurden.

Es ist somit nachgewiesen, dass die verschiedenen Kohlenstoffformen in salpetersaurer Lösung ein verschiedenes Färbungsvermögen besitzen. Die Carbidkohle färbt am stärksten, die Härtungskohle weniger; doch muss man von letzterer zwei Arten von verschiedenem Färbevermögen unterscheiden. Von diesen färbt die Härtungskohle des ausgeglühten Stahles stärker als die des gehärteten Stahles; erstere kommt im Perlit, letztere im Martensit vor.

Stellt man diese Kohlenstoffformen nach ihrem Färbevermögen geordnet zusammen, so erhält man:

Kohlenstoffform	Färbevermögen	
Härtungskohle im Martensit	52	2,08 oder nahezu = 2
„ „ Perlit	78	3,10 „ „ = 3
Carbidkohle „ „	100	4,00 „ „ = 4

Wir können somit mit Rücksicht auf ihr chemisches Verhalten für diese drei Kohlenstoffformen die einfachen Namen Bi-, Tri- und Tetra-Kohlenstoff wählen, und finden:

im Martensit (hauptsächlich, wenn nicht allein) . . . Bi-Kohlenstoff,
„ freien Cementit . . . . . Bi-, Tri- und Tetra-Kohlenstoff,
„ Perlit . . . . Tri- und Tetra-Kohlenstoff.

Fünftes Kapitel.

Ansichten und Untersuchungen über gebundenen Kohlenstoff.

(Schluss.)

Wenden wir uns nun jenen Untersuchungen zu, welche sich hauptsächlich mit den gasförmigen Produkten beschäftigen, die beim Lösen von Eisenkohlenstoff-Legierungen in Säuren entstehen, so haben wir zunächst die Arbeiten von Helge Bäckström und Gunnar Paijkul[1]) zu erwähnen, welche die Menge und den Kohlenstoffgehalt der beim Lösen verschiedener Eisensorten in Säuren entwickelter Gase ermittelten. Da die Auflösung ohne Luftzutritt erfolgte, versuchten sie gleichzeitig in der erhaltenen Lösung den Eisengehalt mit Kaliumpermanganat zu titrieren. Die erhaltenen Resultate waren jedoch schwankend und gewöhnlich zu hoch, woraus sie schlossen, dass sich ein Teil des Kohlenstoffes in Form irgend einer organischen, eigentümlich riechenden Verbindung in der Flüssigkeit gelöst befinde.

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 683.

Die erhaltenen Resultate sind in folgendem zusammengestellt:

Kohlenstoff im Eisen (total) %	Eisensorte	cm³ Gas von 1 g Eisen	Kohlenstoff im Gas %
0,00	Reines Eisen (Atomgewicht 55,91) soll entwickeln	399,6	—
0,11	Eggertz' Normaldraht . . .	398,7	—
0,20	Eisendraht	396,9	—
0,26	Eggertz' Normaldraht	392,5 393,6	0,180 0,165
0,50	Eisendraht von Bofors	378,5	0,346
0,60	" " "	386,3	0,356
0,60	Eisen	391,3	—
1,00	Stahldraht von Bofors	356,0	0,242
1,00	Bessemerstahl mit 0,13 % Temperkohle	383,2 380,2	0,776 0,645
1,30	Eggertz' Normaldraht	353,3	0,492
3,28	Weisses Roheisen mit 0,41 % Graphit	297,8 298,4	1,94 2,12
3,80	Graues Roheisen mit 3,45 % Graphit	383,3	—
3,87	Weisses Roheisen: gelöst in Schwefelsäure . . .	295,7 290,8 282,8	2,245 2,276 2,235
	gelöst in Salzsäure	309,5 311,1	2,546 2,552
3,90	Graues Roheisen mit 3,55 % Graphit	372,0	—
4,24	Weisses Roheisen	296,3	2,806
6,37	Ferromangan mit 84,30 % *Mn*, 7,72 % *Fe*, kein Graphit . . .	287,5	3,80

Hieraus folgt, dass:

1. der als Kohlenwasserstoffgas entweichende Kohlenstoff dem gebundenen Kohlenstoff nicht proportional ist;
2. keine der untersuchten Eisensorten weder ihren ganzen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, noch einen proportionalen Teil desselben als Gas abgegeben hat;
3. Salzsäure grössere Volumina und mehr Kohlenstoff im Gas liefert, als relativ gleich starke Schwefelsäure (1 : 25);
4. das entwickelte Gasvolum [1]) dem Gehalte an chemisch gebundenem Kohlenstoff nicht proportional ist.

---

1) Aber auch die Unterschiede zwischen dem thatsächlich entwickelten und dem aus dem Eisengehalte berechneten Gasvolum.

Der Einfluss der Härtung auf die entwickelten gasförmigen Produkte spricht sich in folgenden Daten aus:

Analyse	Eisensorte	Kohlenstoffgehalt %	Ungehärtet		Gehärtet	
			cm³ Gas aus 1 g Eisen	g *C* im Gas aus 1 g Eisen	cm³ Gas aus 1 g Eisen	g *C* im Gas aus 1 g Eisen
I. 1	Eisendraht von Bofors . .	0,30	393,8	0,0009	398,5	0,0018
2	" " " . .	0,30	393,8	0,0013	398,5	0,0018
II. 1	" " " . .	0,50	384,9	0,0015	397,5	0,0035
2	" " " . .	0,50	—	—	397,5	0,0034
3	" " " kalt gehämmert . . .	0,50	380,4	0,0012	—	—
4	do. do.	0,50	380,4	0,0013	—	—
III. 1	Eisendraht von Bofors . .	0,60	386,3	0,0034	395,0	0,0045
2	" " " . .	0,60	386,3	0,0038	395,0	0,0044
IV. 1	" " " . .	1,00	356,0	0,0025	386,1	0,0088
2	" " " . .	1,00	356,0	0,0023	386,1	0,0077
3	" " " . .	1,00	354,0	0,0016	386,1	0,0088
4	" " " . .	1,00	355,6	—	—	—
5	do. do. kalt gehämmert	1,00	345,1	0,0012	—	—
6	" " " "	1,00	345,4	0,0013	—	—
V. 1	Eggertz' Normaldraht .	1,30	359,2	0,0051	384,4	0,0083
2	" " .	1,30	353,3	—	384,3	—
3	" " .	1,30	351,2	0,0084	—	—

Somit giebt gehärteter Stahl ein grösseres Volum und ein kohlenstoffreicheres Gas als ungehärteter.[1])

Die ältesten Untersuchungen über die Natur der entwickelten Gase[2]) stammen schon aus dem Jahre 1864. Hahn erhielt aus verschiedenen Gusseisensorten diverse Kohlenwasserstoffe; ein Teil derselben war gasförmig und gehörte der Olefinreihe ($C_n H_n$) an, ein anderer, gleichfalls gasförmig, gehörte der Paraffinreihe ($C_n H_{2n+2}$) an, und ein anderer bildete unerkannte flüssige Kohlenwasserstoffe. 1887 löste Cloëz[3]) manganhaltiges weisses Roheisen, verwandelte den der Olefinreihe angehörigen Teil der entwickelten Gase durch Absorption in Brom in die Di-Bromderivate ($C_n H_{2n} + Br_2 = C_n H_{2n} Br_2$), und erkannte einen Teil der nicht absorbierten Gase als nieder siedende, flüssige Paraffine (namentlich $C_{12} H_{26}$),

1) Doch sind auch hier die Differenzen der entwickelten Gasvolumen und Kohlenstoffmengen durchaus nicht proportional.

2) Hahn, Liebig's chem. Ann. **129**, S. 57.

3) Compt. Rend. **85**, X, 3.

während ein Rest von flüssigen Kohlenwasserstoffen unerkannt blieb. Sowohl Hahn als Cloëz wiesen in den Gasen qualitativ die Gegenwart der Olefine:

Äthylen	$C_2 H_4$
Propylen	$C_3 H_6$
Butylen	$C_4 H_8$
Pentylen	$C_5 H_{10}$ und von
Di-Butylen	$C_8 H_{14}$

nach, und Cloëz identifizierte die Paraffine:

Dekan	$C_{10} H_{22}$
Monodekan . . .	$C_{11} H_{24}$
Duodekan	$C_{12} H_{26}$ (vorwaltend vorhanden)
Tridekan	$C_{13} H_{28}$
Tetradekan . . .	$C_{14} H_{30}$
Pentadekan	$C_{15} H_{32}$ und
Hexadekan	$C_{16} H_{34}$.

Während die Arbeiten dieser Chemiker hauptsächlich qualitativer Natur waren, bestrebte sich E. W. Campbell[1]) diese Studien streng quantitativ durchzuführen.

Die von ihm angewendete Methode war folgende: Der Stahl wurde in Salzsäure gelöst, die entwickelten Gase zur Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ($C_n H_{2n}$) in ihre Dibromderivate ($C_n H_{2n} Br_2$) durch Brom geleitet, die nicht absorbierten Gase gemessen und der in denselben in Form gasförmiger Paraffine enthaltene Kohlenstoff nach erfolgter Explosion durch Absorption der gebildeten CO_2 ermittelt. Die Dibromderivate wurden gereinigt, getrocknet, gewogen, analysiert und zur qualitativen Identifizierung der einzelnen Gemengteile der fraktionierten Destillation unterworfen. Obwohl die fraktionierte Destillation der Dibromderivate die Gegenwart von Äthylen, Propylen, Butylen, Pentylen und Hexylen-Dibromid, sowie von Dibutylen-Tetrabromid nachwies, haben spätere Untersuchungen doch gezeigt, dass letzterer Körper erst während der Destillation durch Polymerisation des Butylen-Dibromid entsteht, und in den ursprünglichen Derivaten wenigstens in irgend beträchtlichen Mengen nicht zugegen ist. Wenn auch sämtliche Dibromderivate vom Äthylendibromid bis zum Hexylendibromid qualitativ nachgewiesen werden konnten, gelang deren quantitative Trennung durch fraktionierte Destillation

1) Trans. Am. Inst. Ming. Eng., Februar 1897; Journ. Iron Steel Inst. 1899, Vol. II.

im Vacuum doch nicht mit genügender Schärfe. Campbell musste sich daher — wenigstens einstweilen — damit begnügen, aus dem Bromgehalte der Derivate die mittlere Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül zu berechnen.

Die Resultate seiner Untersuchungen einiger Stahlproben sind in folgendem zusammengestellt:

Bezeichnung	Thermische Behandlung der Proben	Kohlenstoffgehalt des Stahles %	Kohlenstoffgehalt der Derivate %	Kohlenstoffgehalt der gasförmigen Paraffine %	Kohlenstoff in unbekannten Verbindungen %	Bromgehalt der Derivate %	Berechnete Zahl der C-Atome im Molekül der Bromderivate
			des Gesamtkohlenstoffes				
F	ausgeglüht . .	0,55	37,1	33,6	29,3	72,56	4,32
F	gehärtet und angelassen . .	0,55	25,0	—	—	75,65	3,67
C	ausgeglüht . .	1,14	43,4	37,9	18,7	73,85	4,05
C	gehärtet . . .	1,14	29,0	48,6	22,4	77,61	3,31
D	ausgeglüht . .	1,28	31,0	44,3	24,7	77,80	3,26
—	reines Carbid aus D (ausgeglüht)	6,64	35,3	25,2	39,5	—	4,41

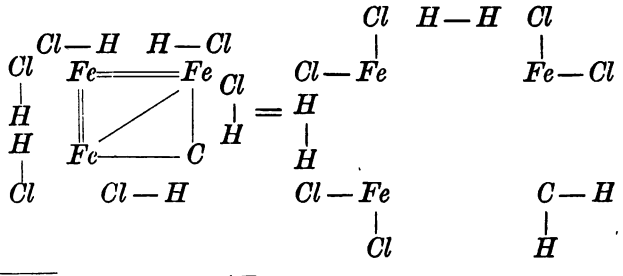
Die Zahl der Kohlenstoffatome im Moleküle der vom reinen Carbide erhaltenen Derivate wurde aus den Resultaten der Gasanalyse abgeleitet, indem das Volum der bei der Explosion der Olefine gebildeten CO_2 durch das Volum der Olefine (vor der Explosion) dividiert wurde.

Aus obigen Zahlen folgert Campbell:

1. Die mittlere Zahl der Kohlenstoffatome in den Derivat-Molekülen aus geglühtem Stahle sinkt mit steigendem Kohlenstoffgehalte;
2. die Menge der entweichenden gasförmigen Paraffine (wahrscheinlich Methan, CH_4, oder Äthan, C_2H_6), wächst mit dem Kohlenstoffgehalte;
3. durch das Härten scheint — in demselben Stahle — die Zahl der Kohlenstoffatome in den Derivat-Molekülen verringert, die Menge des Kohlenstoffes in den entweichenden gasförmigen Paraffinen hingegen vermehrt zu werden;
4. aus dem Kohlenstoffgehalte der obigen Stahlproben geht hervor, dass „F, ausgeglüht“ aus Perlit und Ferrit, „C, ausgeglüht“ und „D, ausgeglüht“ hingegen aus Perlit mit wach-

senden Mengen von Cementit bestehen muss. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Derivat-Molekülen von „F, ausgeglüht“ und dem aus „D, ausgeglüht“ isolierten reinen Carbide ist nahe die gleiche (4,32 und 4,41). Da die Zahl der Kohlenstoffatome von „D, ausgeglüht“ weit kleiner ist als die des daraus isolierten freien Carbides, muss der freie Cementit Derivate mit einer kleineren Kohlenstoffatomzahl liefern als das isolierte Carbid, um das Mittel 3,26 erhalten zu können.

Aus den vorstehenden Untersuchungen folgert Campbell mit Recht, dass im Stahl verschiedene Carbide mit verschiedenen Molekulargewichten existieren müssen. Alle bisherigen Untersuchungen geben für das Carbid des ausgeglühten Stahles die empirische Formel CFe_3; es bleibt somit nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass das Eisen mit dem Kohlenstoffe eine Reihe von Verbindungen (die Campbell zweckmässig als „Ferrocarbone“ bezeichnet) eingeht, welchen die empirische Formel $(CFe_3)_n$ oder richtiger $C_n Fe_{3n}$ zukommt. Diese Verbindungen bilden eine homologe Reihe, deren Glieder als Derivate der Olefinreihe betrachtet werden können, bei welcher je zwei Atome *H* durch die bivalente Atomgruppe $Fe\langle{}^{Fe-}_{Fe-}$ [1] ersetzt wird. Diese Hydrocarbone geben beim Lösen in Salzsäure als primäre Zersetzungsprodukte Wasserstoff und die entsprechenden Olefine. Ob ein Ferrocarbon von so einfacher Konstitution, wie $Fe\langle\!\langle{}^{Fe}_{Fe}\rangle C$, das erste Glied dieser homologen Reihe, existiert, ist unbekannt, und dürfte wahrscheinlich auch unbekannt bleiben, weil die ursprünglichen Lösungsprodukte in Salzsäure sein würden:



1) Oder richtigerer $Fe\langle\!\langle{}^{Fe-}_{Fe-}$ (mit Bindung zwischen den beiden *Fe*)

Dies würde aber Methylen geben, das bis jetzt noch nie isoliert wurde, und welches — da es ein ungesättigtes Kohlenstoffatom besitzt — sich entweder sofort mit Wasserstoff zu Methan (CH_4) oder wahrscheinlich nach vorhergehender Polymerisation zu Äthan (C_2H_6) verbinden würde.

Das nächste Glied der Ferrocarbonreihe (C_2Fe_6) würde als primäres Lösungsprodukt das erste bekannte Glied der Olefinreihe, Äthylen (C_2H_4) geben, nach der Gleichung:

```
                                    Cl   H—H   Cl
     Cl—H   H—Cl                    |          |
  Cl  Fe════Fe  Cl ,          Cl—Fe            Fe—Cl
  |   | \   ||  |                                  H
  H   |  \  ||  H                                  |
      |   \ ||  H                                  H
      C————Fe   |             H—C—H            Fe—Cl
      ||  H—Cl  Cl              ||             |
      ||  H—Cl         =        ||             Cl
      C————Fe   Cl              ||             Cl
  H   |   / ||  |               ||             |
  ||  |  /  ||  H             H—C—H            Fe—Cl
  ||  | /   ||  H                                  H
  Cl  Fe════Fe  |                                  |
     Cl—H  H—Cl Cl                                 H
                              Cl—Fe            Fe—Cl
                                 |             |
                                 Cl   H—H      Cl
```

Die Zersetzung des dritten Gliedes erfolgt nach der Gleichung:

```
     Fe
    // \\
  Fe————Fe                      H   H
    \  /                         \ /
     C                            C
     ||                           ||
     C—Fe\\                       C—H + 9 FeCl₂ + 16 H₂
     |  |  >Fe    + 18 HCl =      |
     C—Fe//                     H—C—H
    / \                           |
  Fe————Fe                        H
    \\ //
     Fe
```

u. s. w.

Thatsächlich sind aber die Zersetzungsprodukte nicht so einfach, als aus diesen Gleichungen hervorgehen würde, was durch zwei bekannte Thatsachen bedingt wird, nämlich:

1. Haben die Olefine das Bestreben, sich mit naszierendem Wasserstoff zu den entsprechenden Paraffinen zu vereinigen nach der Gleichung $C_n H_{2n} + H_2 = C_n H_{2n+2}$. Dies erklärt das Auftreten grosser Mengen von Methan (CH_4), wahrscheinlich neben Äthan ($C_2 H_6$), während Methylen bisher überhaupt noch nicht isoliert wurde;
2. besitzen die höheren Olefine eine ausgesprochene Neigung unter dem Einflusse von Säuren sich zu polymerisieren. Diese Neigung ist schon beim Propylen deutlich erkennbar und tritt beim Butylen und den höheren Gliedern sehr stark zu tage.

Der bei den früheren Untersuchungen unerkannt gebliebene Kohlenstoff bildet flüssige Kohlenwasserstoffe von hohem Siedepunkte, welche beim Lösen des Stahles vom Dampfe oder Wasserstoffe nicht mitgenommen werden. Ob diese hochsiedenden Kohlenwasserstoffe primäre Lösungsprodukte darstellen, oder durch Polymerisation und Wasseraufnahme aus niederen Gliedern der Olefinreihe entstanden, liess sich bisher nicht nachweisen.

In Bezug auf die Anwendung seiner Hypothese auf die Theorie des Stahles sagt Campbell: „In den letzten drei Jahren bin ich bestrebt, zu ermitteln, welchen Wert er (der Koëffizient n) in den verschiedenen Stahlsorten besitzt, und meine Studien führten mit ziemlicher Übereinstimmung zu dem Resultate, dass im Stahle mit weniger als 1,3 % Kohlenstoff $C_4 Fe_{12}$ dominiert; doch haben die erhaltenen Derivate ziemlich sicher die Gegenwart von $C_2 Fe_6$, $C_3 Fe_9$ und $C_5 Fe_{15}$ nachgewiesen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalte wächst im ausgeglühten Stahle die Menge von $C_2 Fe_6$. Ferner zeigt sich, dass in dem nämlichen Stahle nach dem Härten mehr $C_2 Fe_6$ auftritt, als nach dem Ausglühen. Hält man im Auge, dass die Lösungsprodukte des gehärteten Stahles qualitativ dieselben sind, wie in dem gleichen Stahle nach dem Ausglühen, so scheint es ziemlich sicher zu sein, dass ersterer die Ferrocarbone (oder, wie man gewöhnlich sagt, das Eisencarbid) im gelösten Zustande enthält.

Die Annahme polymerer Eisencarbide steht in voller Übereinstimmung mit den früher erwähnten Thatsachen, welche schon auf die Existenz von mehr als zwei verschiedenen Formen des

gebundenen Kohlenstoffes hinwiesen. Besonders interessant ist aber ein Vergleich des verschiedenen Färbevermögens der von H. v. Jüptner unterschiedenen Kohlenstoffformen mit den verschiedenen Gliedern der Campbell'schen polymeren Reihe. Nach Campbell dominiert in gehärtetem Stahle das Carbid $C_2 Fe_6$, nach v. Jüptner der Bi-Kohlenstoff; in ausgeglühtem Stahle dominiert nach ersterem das Carbid $C_4 Fe_{12}$, nach letzterem der Tetra-Kohlenstoff.

Aber auch die Beobachtung Campbell's, dass Stahl, dessen Kohlenwasserstoffgehalt über 1,3 % hinaus steigt, wachsende Mengen von $C_2 Fe_6$ enthalte, wird durch eine Vergleichung der Proben *C* und *G* bestätigt.

Ob der frei abgeschiedene Cementit mit dem im Perlit enthaltenen identisch ist, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, doch macht dies ein Vergleich der Proben *C* und *G* wenig wahrscheinlich.

Bedenkt man, welche auffallende Beziehungen überdies zwischen der Farbenintensität der drei mehrerwähnten Kohlenstoffformen und dem Polymerisationsgrade der Campbell'schen Carbide bestehen, so dürfte der Versuch, beide Reihen zu identifizieren, nicht allzu gewagt erscheinen. Man hätte dann:

Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure	Farbenintensität der Lösung	Name der Kohlenstoffform	Möglicherweise entsprechendes Carbid
In der Kälte löslich {	2	Bi-Kohlenstoff	$C_2 Fe_6$
	3	Tri- "	$C_3 Fe_9$
Bei 80° löslich . . .	4	Tetra- "	$C_4 Fe_{12}$
—	?	? "	$C_5 Fe_{15}$

Allerdings sollte hiernach das Carbid $C_5 Fe_{15}$ eine Lösung mit der Farbenintensität 5 (d. i. 1,25mal so stark als $C_4 Fe_{12}$) geben, doch tritt diese Verbindung nach Campbell nur in geringen Mengen auf, kann daher die Färbung der salpetersauren Carbidkohlenstofflösung nur unbedeutend alterieren.

Sechstes Kapitel.

Anwendung der aus den Recalescenzkurven abgeleiteten Lösungskurven zur Ermittelung der chemischen Konstitution des in Eisenlegierungen vorhandenen Kohlenstoffes.

Betrachtet man die in Fig. 82, Tafel X, dargestellten Lösungskurven reiner Kohlenstoffeisenlegierungen, wie sie von Roberts-Austen[1]) mitgeteilt wurden, so finden wir, die Linie AB entspricht der Erstarrung von metallischem Eisen, BD der Abscheidung von Graphit aus dem flüssigen Metalle, aBc der Erstarrung der flüssigen eutektischen Legierung. Ferner entspricht

GO dem kritischen Punkte A_1 (Abscheidung von reinem Eisen),
MO „ „ „ A_2 (neuerliche Abscheidung von reinem Eisen),
OS „ „ „ $A_{1,2}$ (do.),
SE — — (der Abscheidung von freiem Eisencarbid),
PSP' „ „ „ A_3 (resp. $A_{1,2,3}$), d. i. der Umwandlung von Martensit in Perlit.

Halten wir uns zunächst an jene Kurven, welche die Erstarrung der flüssigen Eisenkohlenstofflegierungen darstellen, so brauchen wir, um aus denselben die Konstitution des Kohlenstoffes ableiten zu können, den Schmelzpunkt des reinen Eisens und seine latente Schmelzwärme. Ersterer ist nicht genau ermittelt; es liegen hierfür folgende Angaben vor:

$T_0 - 273° = 1587°$ (Danielle),
$= 1500$ bis $1600°$ (Pouillet),
$= 1804°$ (Carnelley),
$= 1600°$ (Pictet),
$= 1500°$ (Osmond).

Gegenwärtig nimmt man denselben gewöhnlich zu 1600° C. an.

Noch weniger verlässliche Daten liegen über die latente Schmelzwärme vor:

Graues Roheisen . . . . $w = 23$ Kalorien (Gruner, Troilus),
weisses „ . . . . $= 33$ „ („ „),
Stahl (schätzungsweise) . $= 20$ „ (Campbell).

Allerdings hat Person für die latente Schmelzwärme fester Körper die allgemeine Formel

$$w = 0{,}00167\,k\left(1 + \frac{2}{\sqrt{d}}\right)$$

1) Fifth Report to the Alloys Research Committee. Inst. Mech. Eng. 1899.

gegeben, in welchem k den Elastizitätsmodul und d das spezifische Gewicht darstellt. Aber, obwohl diese Formel für Blei, Zinn, Wismut, Zink und Silber befriedigende Werte giebt, ist sie doch keineswegs sicher, und der Wert

$$w = 57 \text{ Cal.},$$

wie er sich hieraus für Eisen berechnet ($k = 20000$, $d = 7,8$), ist so hoch und weicht so bedeutend von Grunner's Zahlen, sowie von der latenten Schmelzwärme des dem Eisen so ähnlichen Nickel ab ($w = 4,64$ Cal.), dass es geraten erscheint, $w = 20$ Cal. anzunehmen. [1])

Hieraus folgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisens

$$E = 0,0198 \,.\, \frac{T_0^2}{w} = 0,0198 \,.\, \frac{1873^2}{20} = 3273$$

und man erhält unter der Voraussetzung, dass beim Erstarren der Legierungen reines Eisen abgeschieden werde, nach der Van't Hoff'schen Gleichung

$$M = \frac{E}{t} m$$

für die Molekulargrösse des in flüssigem Eisen bei seinem Erstarrungspunkte gelösten Kohlenstoffes folgende Werte: [2])

Zusammensetzung		Schmelzpunkt in ° C.	Schmelzpunktserniedrigung in %	m	Molekulargewicht des gelösten Kohlenstoffes	Zahl der Atome im gelösten C-Molekül
C %	Fe %				M	n
0	100,0	1600	—	—	—	—
0 bis 1,0	100,0 bis 99,0	1600 bis 1460	0 bis 140	∞ bis 1,01	23,612	1,97
1,5	98,5	1400	200	1,52	24,875	2,07
1,8	98,2	1370	230	1,83	22,857	1,90
2,4	97,6	1300	300	2,46	26,839	2,24
2,8	97,2	1255	345	2,88	27,323	2,28
3,4	96,6	1200	400	3,52	28,801	2,40
4,3	95,7	1130	470	4,49	31,264	2,61

1) Für Nickel ist $k = 21400$ (Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleisses 1898); $d = 8,60$ (Pogg. Ann. 78, S. 97; Liebig's Jahresber. 1885, S. 294; 1886, S. 283) und daraus folgt nach Person's Formel $w = 29,91$ Cal., also ein 6,44 mal so grossen Wert, als wirklich gefunden, wodurch die Annahme, dass $w = 57$ für Eisen zu hoch sein müsste, eine indirekte Bestätigung erfährt.

2) H. v. Jüptner, Journ. Iron and Steel Inst. 1898, 1899; Stahl u. Eisen 1898, Nr. 11, 12, 13.

Nach diesen Zahlen würde somit das Eisen zwischen 1600° C. und etwa 1400° C. zweiatomige Kohlenstoffmoleküle gelöst enthalten, denen sich mit sinkender Temperatur immer mehr dreiatomige zugesellen. Bei etwa 1160° C. würde eine nahezu gleiche Zahl von zwei- und dreiatomigen Kohlenstoffmolekeln in der Lösung existieren. Dies ist in voller Übereinstimmung mit der Thatsache, dass im allgemeinen die Zusammensetzung der in Lösungen auftretenden Körper um so komplizierter, ihr Molekulargewicht also um so grösser wird, je tiefer die Abscheidungstemperatur sinkt. Ja es liesse sich sogar dieses Sinken der Abscheidungstemperatur hieraus verständlich machen, denn mit wachsendem Molekulargewichte des gelösten Körpers vermindert sich im allgemeinen (d. h. wenn dieses Wachsen der Molekülgrösse durch reine Polymerisation und nicht durch Angliederung des zweiten Lösungsbestandteiles erfolgt) die Zahl seiner Moleküle gegenüber jenen des zweiten Lösungsbestandteiles und daher (bei solchen Stoffen, die nicht unbegrenzt mischbar sind) die mögliche Maximalgrenze seines Intermolekular-Volumens; es sinkt somit das Lösungsvermögen des ersteren Lösungsbestandteiles gegenüber dem zweiten, und letzterer muss daher zur Ausscheidung gelangen.

Allerdings gelten die Lösungsgesetze „nur für verdünnte Lösungen streng und können bei konzentrierteren (z. B. 10 bis 20proz.) nur mehr zur annähernden Orientierung dienen.“ [1]) Doch handelt es sich in vorliegendem Falle immerhin um solche verdünnte Lösungen (höchstens 4,3 % C.), so dass auch in dieser Beziehung das Resultat unserer Berechnung als wahrscheinlich richtig angesehen werden kann.

Andererseits aber haben Heycock und Neville [2]) eine auch auf konzentriertere Lösungen anwendbare Formel aufgestellt, und mittels dieser ist A. Stansfield [3]) zu dem Resultate gelangt, dass die Moleküle des gelösten Kohlenstoffes sowohl im flüssigen Stahle wie im Roheisen aus zwei Atomen bestehen.

---

1) Nernst, Theoretische Chemie, 1. Aufl., S. 394.

2) Journ. Chem. Soc.

3) Journ. Iron Steel Inst. 1899, II; siehe auch S. 30 und 33 dieses Buches.

Man erhält nämlich nach der Gleichung

$$M = \frac{0{,}0198 \,.\, T}{w} m \frac{T - \tau}{t}$$

$$= \frac{0{,}0198 \times 1873}{20} m \left(\frac{1873}{t} - 1\right)$$

$$= 1{,}85\, m \left(\frac{1873}{t} - 1\right)$$

folgende Werte:

m	$1{,}85\, m$	t	$\frac{1873}{t}$	M	n
1,01	1,8685	140°	13,378	23,127	1,927
1,52	2,8120	200°	9,365	23,522	1,960
1,83	3,3855	230°	8,144	24,186	2,015
2,46	4,5510	300°	6,243	22,761	1,897
2,88	5,3280	345°	5,429	23,598	1,966
3,52	6,5120	400°	4,682	23,977	1,998
4,49	8,3065	470°	3,985	24,795	2,066

Alle diese Rechnungen gelten jedoch nur dann, wenn bei der Abkühlung der flüssigen Eisenkohlenstofflegierungen längs der Linie AB reines Eisen zur Abscheidung gelangt. Enthält dieses Eisen jedoch gelösten Kohlenstoff, was nach den mikroskopischen Befunden sehr wahrscheinlich ist, so geben die obigen Berechnungen zu hohe Resultate, d. h. die Atome des gelösten Kohlenstoffes müssen weniger als zwei (beziehungsweise 2,6) Atome enthalten. Da nun die Moleküle keinesfalls Bruchteile von Atomen enthalten können, müssen unter diesen Umständen einatomige Kohlenstoffmoleküle im Eisen gelöst sein.[1])

Wir müssen uns jedoch die Vorgänge bei der Erstarrung flüssiger Eisenkohlenstofflegierungen noch etwas näher ansehen.

Zunächst tritt uns die Frage entgegen, ob bei der Abkühlung flüssiger Eisenkohlenstofflegierungen reines Eisen oder eine feste Eisenkohlenstofflösung erstarrt?[2]) — Bei kohlenstoff-

1) A. Stansfield, l. c. — Damit ist jedoch keinesfalls ausgeschlossen, dass neben den einatomigen auch mehratomige Kohlenstoffmoleküle in der Lösung existieren können.

2) H. v. Jüptner, Journ. Iron Steel Inst. 1899, Vol. II.

reicheren Legierungen tritt unzweifelhaft der letztere Fall ein; bei kohlenstoffarmem Eisen hingegen ist die Frage schwer zu entscheiden.

Nach Sauveur[1]) schwankt der Kohlenstoffgehalt des Martensites zwischen 0,12 % (in sehr weichem, oberhalb der kritischen Temperatur abgeschrecktem Stahle) und 0,90 % (in hartem Stahle). — Stahl mit 0,09 % Kohlenstoff enthält, ober Ar_3 abgeschreckt, 77 % Martensit und 23 % Ferrit. Ober Ar_3 können sich somit 0,12 Teile Kohlenstoff mit 99,80 Teilen Eisen, oder rund 1 Teile Kohlenstoff mit 800 Teilen Eisen vereinigen. Der Martensit kann nicht mehr Ferrit aufnehmen, und wenn der Stahl weniger als 0,12 % Kohlenstoff enthält, so ist der Überschuss an Eisen unabsorbiert als freier Ferrit zugegen.

Hieraus ergiebt sich nach Sauveur:

Temperatur	Sättigungspunkt (im Martensit) des	
	Fe für *C*[2])	*C* für *Fe*
Ober Ar_3	?	0,12 % *C* (1 : 800)
Zwischen Ar_3 und Ar_2 .	?	0,25 % „ (1 : 400)
„ Ar_2 „ Ar_1	?	0,50 % „ (1 : 200)
Bei Ar_1	0,90 % *C* (1 : 110)	0,90 % „ (1 : 110)

Bei weniger als 0,12 % Kohlenstoff bleibt etwas Ferrit selbst beim weiteren Erhitzen (über Ar_3) unabsorbiert.

Diese Angaben finden eine Bestätigung durch Osmond's Beobachtungen,[3]) wonach ein Stahl mit 0,14 % *C*, 0,045 % *Si*, 0,018 % *S*, 0,01 % *P* und 0,19 % *Mn* ergab:

---

1) The mikrostructure of Steel.

2) Das Sättigungsvermögen des *Fe* für *C* im Martensit und Austenit zusammen, ergiebt sich aus Fig. 82 ungefähr wie folgt:

690° C.	0,82 % *C*
800° „	0,90 % „
860° „	1,00 % „
900° „	1,10 % „
1000° „	~~1,07~~ 1·7 % „

3) Diskussion von Sauveur's Arbeit.

	Martensit	Ferrit	Ungefährer C-Gehalt des Martensites[1] %	$C:Fe$
Auf 960° C. erhitzt, bei 670° (zwischen Ar_1 und Ar_2) abgeschreckt	14	86	1,0	1 : 99,00
Auf 960° C. erhitzt, bei 770° (zwischen Ar_2 und Ar_3) abgeschreckt	24	76	0,58	1 : 171,41
Auf 960° C. erhitzt, bei 820° (Mitte von Ar_3) abgeschreckt	46	54	0,30	1 : 332,33
Erhitzt und abgeschreckt bei 1000° C.	61	39	0,23	1 : 433,78
Erhitzt und abgeschreckt bei 1340° C.	90	10	0,16	1 : 624,00

Allerdings muss es weiteren Studien bei sehr hoher Temperatur überlassen bleiben, zu entscheiden:

1. Ob wir es hier mit einer wirklichen Sättigungsgrenze zwischen Eisencarbid und Eisen zu thun haben, oder ob die beobachteten Ferritmengen nicht vielleicht durch die Langsamkeit zu erklären sind, mit welchen die Lösungs- resp. Abscheidungsvorgänge sich im festen Eisen vollziehen, und
2. ob bei entsprechend niederen Kohlenstoffgehalten auch in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes noch **Ferrit** auftritt.

Von vornherein wäre wohl zu vermuten, dass die Ferritlinie durch den Schmelzpunkt des reinen Eisens gehen werde;[2] doch könnte man aus den oben mitgeteilten Zahlen auch auf ein anderes Verhalten schliessen. Bildet man nämlich die Differenzen der Ferritgehalte, so erhält man:

Temperatur-Differenz	Ferrit-Differenz %	Ferrit-Abnahme für 1° C. %
770 — 670 = 100°	86 — 76 = 10	0,10
820 — 770 = 50°	76 — 54 = 22	0,44
1000 — 820 = 180°	54 — 39 = 15	0,08
1340 — 1000 = 340°	39 — 10 = 29	0,08

1) Die Zahlen zeigen, dass die Löslichkeit des Eisens im Kohlenstoff (oder richtiger im Carbide) des **Martensites** mit steigender Temperatur ganz bedeutend wächst.

2) Siehe die Figuren in H. v. Jüptner's Arbeit über die Lösungstheorie, Journ. Iron Steel Inst. 1898; Vol. II.

Die Ferritabnahme erreicht somit bei Ar_3 ein Maximum, und nimmt sowohl bei höher als bei tiefer liegenden Temperaturen rasch ab, so dass immerhin die Möglichkeit offen bleibt, dass bei sehr kohlenstoffarmem Eisen zunächst Ferrit (also kohlenstofffreies Eisen) abgeschieden werden könne.

Ein weiterer Punkt, der unsere Beachtung verdient, ist die Frage, wieviel Kohlenstoff enthält das bei der Abkühlung flüssigen kohlenstoffreicheren Eisens zuerst erstarrende Metall?

Gehen wir davon aus, dass die flüssige eutektische Legierung 4,3 % *C* und 95,7 % *Fe*, oder auf 1 Teil Kohlenstoff 22,25 Teile Eisen enthält. Würde bei kohlenstoffärmeren Legierungen (als die eutektische ist) das überschüssige Eisen als Ferrit abgeschieden werden, so hätte man:

Gesamt-Kohlenstoff %	Eutektische Legierung	Ferrit
4,3	100,00	0
4,0	89,00	11,00
3,0	66,75	33,25
2,0	44,50	55,50
1,2	26,70	73,30

Dies ist nach unserer Erfahrung bei Stahl ganz entschieden unrichtig, denn wir müssen im Gegenteile annehmen, dass bei kohlenstoffreichen Legierungen zunächst nicht reines Eisen, sondern eine Eisenkohlenstofflösung erstarrt, während die eutektische Legierung erst zum Schlusse fester wird. Diese Eisenkohlenstofflösung ist aber wahrscheinlich der Austenit, über dessen quantitative Zusammensetzung jedoch leider nichts bekannt ist. Da derselbe bei seiner weiteren Abkühlung in Martensit übergeht, muss er mindestens eben so viel Kohlenstoff wie dieser (1 Teil *C* auf 110 Teile *Fe* bei 690° C. und 1 Teil *C* auf 57,8 Teile bei 1000° C.)[1]) enthalten. Wahrscheinlich enthält er, wenigstens in kohlenstoffreichen Legierungen, aber mehr Kohlenstoff, denn sonst wäre die Cementit-Abscheidung bei solchen Stahlsorten nicht erklärlich. Eine annähernde Berechnung lässt sich auf diese Angaben jedoch nicht stützen, da über den Kohlenstoffgehalt gesättigten Martensites bei höheren Temperaturen nichts bekannt ist.

1) Aus Fig. 82 abgeleitet.

Zeichnet man in das Graphicon (Fig. 82) die drei von Osmond ermittelten Austenit-Punkte ein, nämlich:

% *C*	0 % Austenit	50 % Austenit
1,0	über 1000° C.	—
1,5—1,6	740° „	1140° C.

so ist es zunächst auffallend, dass eine durch die beiden 0 %-Austenit-Punkte gelegte Gerade den Schmelzpunkt des reinen Eisens trifft. Wenn dies selbst nur zufällig sein sollte, so zeigt doch die Lage dieser Linie, dass das Eisencarbid bei um so höherer Temperatur beständig ist, je mehr Eisen im Überschusse vorhanden ist (eine Erscheinung, die übrigens sehr nahe liegt), sowie dass die Bildung von Eisencarbid oder doch die Umwandlung von Austenit in Martensit unter Wärmeabsorption erfolgt.

Sei dem übrigens, wie ihm wolle; jedenfalls ist es sehr auffallend, dass das Ende der Erstarrungskurve der flüssigen eutektischen Legierung (in Fig. 82) rechts von der 0 %-Austenit-Linie, und zwar gar nicht weit von derselben entfernt liegt. Dies bestätigt zunächst abermals die Auffassung des Austenites als Lösung von elementarem Kohlenstoffe in Eisen, denn nur aus einer solchen kann Graphit zur Abscheidung gelangen.

Nehmen wir an, dass die 0 %-Austenitkurve thatsächlich geradlinig verlaufe, was jedenfalls innerhalb der beiden, von Osmond bestimmten Punkte (1,0 und 1,5 % *C*) als annähernd richtig gelten kann, so haben wir für die Zusammensetzung des Martensites:

Temperatur	% *C*	Teile Eisen auf 1 Teil Kohlenstoff	% Fe_3C
1130° C	0,86	115,28	12,90
1040° „	1,00	99,00	15,00
1000° „	1,07	92,46	16,05
930° „	1,20[1])	82,33	18,00
690° „	0,82	120,95	12,30

Wir sehen somit, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffes, resp. des Carbides von 690° C. angefangen steigt, bei etwa 930° C. ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt.

1) Kann möglicherweise infolge einer geringen Graphitausscheidung etwas zu hoch sein.

Unter der Annahme, dass Eisen bei seinem Schmelzpunkte nur Austenit, aber keinen Martensit enthalte, würde sich aus einer Analyse von Saniter,[1]) nach welcher geschmolzenes Eisencarbid mit nur 0,05 % *S* und 0,15 % *Mn* nach langsamer Abkühlung

	%
Graphit	3,05
Gebundener Kohlenstoff . . .	1,22
Summe	4,27

enthielt, also der Zusammensetzung der eutektischen Legierung entspricht, für den Austenit bei 1130° C. folgende Zusammensetzung berechnen:

	%
Gebundener Kohlenstoff . . .	1,27
Eisen	98,73
Summe	100,00

(Es kämen sonach auf 1 Teil Kohlenstoff 77,74 Teile Eisen).

Bezeichnet man nun der Reihe nach den Gesamtkohlenstoff mit C, die Kohlenstoffanteile aber, welche auf Austenit, Martensit und Graphit entfallen mit C_a, C_m und C_g, so haben wir

$$C_a + C_m + C_g = C$$
$$76{,}74\, C_a + 118{,}28\, C_m + C_g = 100$$

und hieraus folgt:

$$C_m = 2{,}66 - 2{,}10\, C + 2{,}07\, C_g.$$

Nun ist C_m für Stahl mit 1,2 % C bei 1130° C. (weil derselbe — wenn die 50 %-Austenitkurve richtig gezeichnet ist, d. h. durch den Schmelzpunkt des reinen Eisens geht[2]) — 50 % Martensit enthält) $= \frac{0{,}86}{2} = 0{,}43$ %, und somit:

$$0{,}43 = 2{,}66 - 2{,}07\, C + 2{,}04\, C_g$$
$$= 2{,}66 - 2{,}52 + 2{,}07\, C_g,$$

und daraus

$$C_g = \frac{0{,}29}{2{,}07} = 0{,}14 \text{ \%}.$$

Thatsächlich reicht die eutektische Kurve auch noch etwas unter 1,1 % C, so dass offenbar eine geringe Graphitausscheidung eintreten muss.

---

1) Journ. Iron Steel Inst. 1897, Vol. II.

2) Dies muss der Fall sein, wenn die Annahme, dass die 0 %-Austenitkurve durch diesen Punkt geht, und dass geschmolzenes Eisen nur elementaren Kohlenstoff gelöst enthalte, richtig ist.

Als Schlussergebnis dieser Betrachtung ergiebt sich bei 1130° C. der Kohlenstoffgehalt im

Martensit zu . . . . . (höchstens) 0,86 %
Austenit „ . . . . 1,27 %

Der Austenit kann somit rund $1^1/_2$ mal so viel Kohlenstoff enthalten als der Martensit.[1])

Die ersten Versuche, das Molekulargewicht des gelösten Kohlenstoffes — oder wohl richtiger des Eisencarbides — aus den Lösungskurven der festen Eisenkohlenstofflegierungen abzuleiten, wurden vom Verfasser im Jahre 1898 gemacht.[2]) Seither hat Roberts-Austen,[3]) gestützt auf die Beobachtungen V. Rothmund's,[4]) dass sich die molekularen Zustandsänderungen eines Körpers in festen Lösungen ganz ebenso verhalten, wie die Agregatzustandsänderungen bei flüssigen Lösungen, die Frage weiter entwickelt. Im festen, chemisch reinen Eisen vollziehen sich nämlich zwei solche Zustandsänderungen bei A_3 und A_2. Die latenten Transformationswärmen bei diesen Punkten, welche genau der latenten Schmelzwärme bei flüssigen Lösungen entsprechen, hat Roberts-Austen aus den Kühlungskurven für elektrolytisch gefälltes Eisen abgeleitet. Es wurde die Temperatursteigerung bei den kritischen Punkten gemessen und diese — nach Anbringung von Korrekturen für den wahrscheinlichen Wärmeverlust — mit der spezifischen Wärme des Eisens multipliziert. Er fand für die latente Transformationswärme

bei Ar_3 . . . . . $\omega = 2,86$ Calorien,
„ Ar_2 . . . . . $\omega = 1,0$ „

(Letztere Zahl kann jedoch möglicherweise ziemlich ungenau sein.)

Aus ersterem Werte berechnet sich die molekulare Erniedrigung des Transformationspunktes ganz analog wie die molekulare Schmelzpunktserniedrigung zu

---

1) Diese beiden Lösungen müssen isosmotisch sein (gleichen osmotischen Druck besitzen); die Anzahl Atome per Molekül gelösten Kohlenstoffes, bezw. Eisencarbides, im Austenit und im Martensit müssen sich daher wie 2 : 3 verhalten. Würde also der Austenit bei 1130° C. eine gleiche Anzahl von Molekülen C und C_2 enthalten, so enthielte der Martensit das Carbid Fe_3C gelöst.

2) l. c.

3) Journ. Iron Steel Inst. 1899, Vol. I („Presidents Adress"); siehe auch A. Stansfield, Journ. Iron Steel Inst. 1899, Vol. II.

4) Zeitschr. f. phys. Chemie 1897.

$$E_3 = 0{,}0198 \cdot \frac{T_0^2}{\omega} = 0{,}0198 \cdot \frac{(900 + 273)^2}{2{,}86} = 9525{,}6.$$

Nun verläuft die Linie GO geradlinig, d. h. die Molekulargrösse des gelösten Carbides erleidet zwischen den Punkten G und O keine Veränderung; es genügt also, wenn wir den Berechnungen den Punkt O zu Grunde legen. Diesem Punkte entspricht aber ein Gehalt an Kohlenstoff von 0,34 % (oder an Carbid von 5,10 %) und eine Temperatur von 765° C. Wir haben somit $m = 5{,}37$, Transformationspunktserniedrigung $= 895 - 765 = 130°$ und daher das Molekulargewicht des gelösten Carbides

$$M = \frac{E_3}{t} \cdot m = \frac{9525{,}6}{130} \cdot 5{,}37 = 393{,}48.$$

Da das Molekulargewicht des Carbides $Fe_3\,C = 180$ ist und 3 Atomen entspricht, muss dem oben berechneten Carbidmoleküle die Formel 2,18 $C\,Fe_3$ entsprechen, d. h. dasselbe muss rund $6^1/_2$ Atome enthalten.[1]) Mit anderen Worten: Stahl mit nicht mehr als 0,34 % C enthält bei Ar_3 hauptsächlich das Carbid $C_2\,Fe_6$, was mit den Resultaten der früheren Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.

Benutzt man hingegen die — auch für konzentriertere Lösungen giltige — Gleichung von Heycock und Neville, so hat man

$$\begin{aligned}
T &= 900 + 273 = 1173° \\
C &= 0{,}23\ \% \\
C\,Fe_3 &= 3{,}45\ \% \\
m &= 3{,}75 \\
\omega &= 2{,}86 \text{ Cal.} \\
t &= 100° \\
M &= \frac{0{,}0198\, m\, T}{2{,}86}\,\frac{T - t}{t} \\
&= 8{,}121\, m\, \frac{1173 - t}{t} \\
&= 30{,}454\ (11{,}73 - 1) \\
&= 326{,}771
\end{aligned}$$

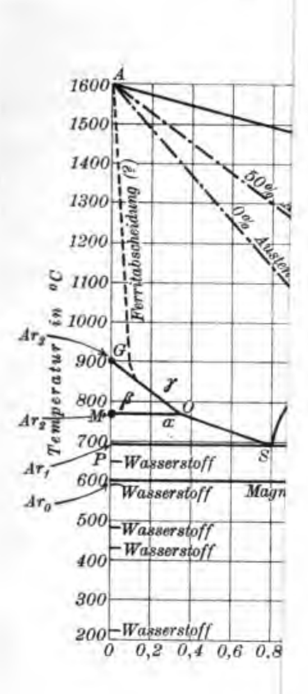
und

$$n = \frac{4\,M}{180} = 7{,}26,$$

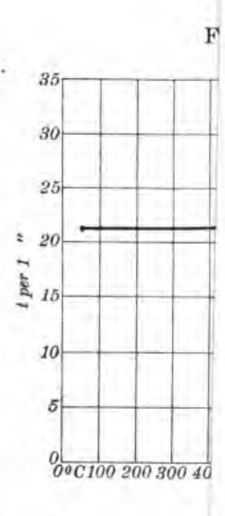
so dass dem Carbide die Formel 1,82 $C\,Fe_3$ entsprechen würde.

---

1) 293,48 : 180 = 2,18.



F



Verlag von Arthur Felix in

Von einem Kohlenstoffgehalte von 0,34 % angefangen, fallen Ar_3 und Ar_2 zusammen, d. h. es treten die beiden molekularen Zustandsänderungen des Eisens, welche bei chemisch reinerem Metall getrennt bei Ar_3 und Ar_2 vor sich gehen, gleichzeitig auf. Man drückt dies bekanntlich dadurch aus, dass man den entsprechenden kritischen Punkt mit $Ar_{3,2}$ bezeichnet. Die Theorie über den Zusammenhang zwischen der Erniedrigung dieses Punktes $Ar_{3,2}$ und dem Molekulargewichte des gelösten Eisencarbides, ist nicht so einfach wie früher. Roberts-Austen hat seine Berechnungen auf die Annahme gestützt, dass der osmotische Druck, welcher erforderlich ist, um die beobachtete Erniedrigung der Transformationstemperatur zu erzielen, gleich der Summe der Drucke ist, welche erforderlich wären, um jeden der beiden Punkte Ar_2 und Ar_3 für sich entsprechend zu erniedrigen. Er kommt in dieser Weise zu dem Resultate, dass die Moleküle des gelösten Carbides auf dem Kurvenstücke OS der Formel 2,7 CFe_3 entsprechen, d. h. dass wahrscheinlich ein Gemenge von ungefähr 2 Molekülen C_2Fe_6 und 3 Molekülen C_3Fe_9 (oder vielleicht von 2 Molekülen C_2Fe_6 mit 1 Molekül C_4Fe_{12}) vorliegen dürfte, ein Resultat, das gleichfalls mit unseren früheren Beobachtungen gut übereinstimmt.

Auch hier wird es sich empfehlen, die Vorgänge, welche bei der Abkühlung fester Eisenkohlenstofflegierungen sich ereignen, an der Hand der Fig. 82 noch näher zu betrachten.

Während, wie wir früher gesehen haben, die flüssige eutektische Kurve von rechts nach links bis in die Nähe der 0 %-Austenitkurve reicht, zeigt umgekehrt die Abscheidungskurve von freiem Cementit die auffällige Erscheinung, dass sie — soweit sie wirklich beobachtet wurde — nur wenig rechts von jenem Punkte endet, bei welchem 50 % Martensit und 50 % Austenit von Osmond nachgewiesen wurden. Hat es da nicht den Anschein, als ob eine weitere Carbidausscheidung aus dem Grunde keine Recalescenzpunkte mehr liefern würde, weil die Umwandlung des Austenites in Martensit im Verlaufe der Abkühlung allmählich erfolgt, und aus diesem Grunde die Abscheidung des überschüssigen Eisencarbides auch nur ganz allmählich vor sich gehen kann? Man müsste sich eben den Vorgang in folgender Weise verlaufend denken: Austenit enthält bei 1130° C. circa 1,27 % Kohlenstoff, während der Martensit nur 0,86 % enthält.

Wenn nun bei fortschreitender Abkühlung ein Teil des Austenites in Martensit übergeht, so steigt zwar bis 930° C. das Lösungsvermögen des Martensites ein wenig; aber der nun in denselben (natürlich als Carbid) eintretende Kohlenstoff übersteigt dasselbe, und es muss ein Teil des Carbides (möglicherweise unter Polymerisation) zur Abscheidung gelangen.

Dass alle die beim Abkühlen des Eisens eintretenden Lösungs- und sonstigen Zustandsänderungen bei rascher Abkühlung durch die hierbei im Inneren des Metalles auftretenden Spannungen Modifikationen erleiden können, ist selbstverständlich.

Die neuesten Arbeiten von H. W. Bakhuis Roozeboom über Erstarrungs- und Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen [1]) werfen neues Licht auf die Konstitutionsänderungen, welche sich bei der Erkaltung von Stahl vollziehen, und stützen des Verfassers Ansicht über die Natur des Austenites und den Verlauf der Austenitkurven ganz wesentlich. Da eine weitere Arbeit Roozeboom's über diese Verhältnisse (nach freundlichen Privatmitteilungen) in Kürze erscheinen wird, soll hierauf im zweiten oder dritten Teile dieses Buches nochmals zurückgekommen werden.

Siebentes Kapitel.

Die Bestandteile des Eisens: Eisen.

Nächst dem Kohlenstoffe ist der wichtigste Bestandteil der Eisenlegierungen unzweifelhaft das Eisen selbst.

Lässt man chemisch reines Eisen von einer ober seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur langsam erkalten, so zeigen sich drei Recalescenzpunkte, und zwar bei etwa 1600° C., bei 895° C. und bei 765° C. Ersterer entspricht dem Erstarrungspunkte, die beiden anderen den kritischen Punkten Ar_3 und Ar_2. Hieraus folgt [2]) mit zwingender Notwendigkeit, dass das reine Eisen bei 895 und 765° C. Zustandsänderungen erleiden muss, die kaum andere, als allotrope sein können. Osmond, welcher diese Ansicht zuerst aussprach und gegen zahlreiche Gegner mit grossem

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, S. 385 und 413.

2) Osmond und Werth, „Théorie cellulaire“.

Scharfsinn und Eifer verteidigte, bezeichnete die allotropen Formen mit griechischen Buchstaben, und zwar nennt er

α-Eisen, jene Modifikation, welche nach langsamer Abkühlung unter Ar_2 auftritt;

β-Eisen, die unter gleichen Umständen zwischen Ar_2 und Ar_3 existierende Form und

γ-Eisen, jene allotrope Modifikation, welche ober Ar_3 auftritt.

Osmond charakterisiert diese drei Eisenformen in folgender Weise:

γ-Eisen: nicht magnetisch, löst sowohl elementaren Kohlenstoff als Eisencarbid;

β-Eisen: nicht magnetisch, löst weder Kohlenstoff noch Cementit;

α-Eisen: magnetisch, löst keinen Cementit.

Roberts-Austen[1]) beschreibt die Vorgänge beim Abkühlen flüssigen elektrolytischen Eisens, respektive den γ-Zustand dieses Metalles von grosser Reinheit in folgender Weise: „Wenn sich die flüssige Masse abkühlt, so erstarrt sie bei einer Temperatur von etwa 1600° C., doch ist dieser Punkt noch nicht genau bestimmt. Ist das Eisen erstarrt, so existiert es in einem plastischen Zustand, dem Osmond den Namen γ-Eisen gegeben hat, und in welchem es eine mit der Temperatur variable Menge Kohlenstoff (0,8—0,9 % bei 700°, 1,5 % bei 1000°) zu lösen im Stande ist."

Eine der Grundlagen, auf welche sich die Theorie der allotropen Zustände des Eisens stützt, ist die Annahme, dass die Erscheinungen des Härtens darauf beruhen, dass gewisse, bei hohen Temperaturen stabile Zustände des Metalles, die im Verlaufe der langsamen Abkühlung in andere, bei niederen Temperaturen stabile Zustände übergehen, durch rasche Abkühlung unter die Temperaturzone, bei welcher diese Umwandlung erfolgt (d. i. beim Härten) erhalten bleiben. Besonders charakteristische Unterschiede zwischen dem gehärteten und nicht gehärteten Metalle zeigen sich in den mechanischen Eigenschaften, und es war daher von grossem Interesse, wie sich in dieser Beziehung sehr kohlenstoffarmes Eisen verhalte. Ursprünglich nahm Howe an, dass die Festigkeit von nahezu reinem Eisen durch plötzliche Abkühlung verdreifacht werden könne, doch wiesen R. A. Hadfield und

1) Fifth Report to the Alloys Research Committee. Inst. Mich. Eng. 1899.

J. O. Arnold nach, dass bei einem Probestabe von 0,25 □″ Querschnitt die Festigkeit nur um 25 % (von 21 t auf 26 t bei 1 □″) stieg. Später hat Howe[1]) Versuche mit sieben Eisenproben (enthaltend 0,02 % *C* und 0,1 % *Cu*) von durchschnittlich 0,034 □″ Querschnitt angestellt, welche bei 900° C. in gesättigter Salzlösung (—6° C.) abgeschreckt worden waren. Dieselben ergaben, dass der Festigkeitszuwachs nur 27 % (von 22 t auf 28 t per 1 □″) betrage. Eine Probe, welche weit höhere Resultate ergab, hält er selbst für unsicher.

Um die Schlussfolgerungen Howe's zu entkräftigen, hat nun J. O. Arnold[2]) Proben eines schwedischen Eisens von der Zusammensetzung

	%
Kohlenstoff	0,07
Silicium	0,02
Mangan	0,02
Arsen	0,04
Phosphor	0,02
Schwefel	0,02
Kupfer	0,01
Aluminium	0,02

auf 990° C. erhitzt, dann langsam bis zu verschiedenen Temperaturen abkühlen lassen und nun plötzlich abgeschreckt. Die Reissversuche ergaben bei diesen Proben die folgenden Resultate:

Nr. der Probe	Abschreckungstemperatur	Maximalbelastung	Dehnung	Querschnittsverminderung
	° C.	t per 1 □″ engl.	% auf 2″ Markendistanz	%
Normal	15	21,42	44,0	80,0
3	400	21,59	43,0	76,8
6	525	22,46	41,0	78,8
8	600	23,02	34,0	76,2
2	650	25,56	31,5	76,8
5	705	26,24	27,5	73,8
11	780	29,79	29,5	70,8
4	820	29,46	27,5	75,4
9	887	32,63	21,5	75,9
1	928	31,35	30,0	76,2

Diese Zahlen zusammen mit der nach Osmond's Methode bestimmten Recalescenzkurve sind in Fig. 83, Tafel X, graphisch dargestellt.

1) Eng. Ming. Journ. **62**, p. 557 und **63**, p. 111.

2) Eng. 9. Juli 1897.

Hieraus schliesst Arnold, dass Abschrecken unter der Rotglut nur geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Metalles ausübt, dass aber bei beginnender Rotglut, ober 500° C., ein ausgesprochener kritischer Punkt eintrete, von welchem aus sich die Kurve scharf nach aufwärts wende; ferner, dass die kritischen Punkte Ar_2 und Ar_3 als solche ohne Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften seien, indem zwischen 500° und 900° die Festigkeitszunahme proportional der Abschreckungstemperatur verlaufe. Die Abweichungen der gemessenen Festigkeiten gegen die scharf ausgezogene Kurve, welche Arnold als Beobachtungsfehler bezeichnet, betragen:

Probe Nr. 1 = — 0,167 t
„ „ 9 = + 0,067 „
„ „ 4 = — 0,033 „
„ „ 11 = + 0,100 „
„ „ 5 = — 0,050 „
„ „ 2 = + 0,050 „
„ „ 8 = — 0,060 „
„ „ 6 = + 0,060 „

Bemerkenswert ist auch die Thatsache, dass die Querschnittsverminderung (Kontraktion) für alle abgeschreckten Proben praktisch konstant ist (im Mittel 76 %), während sie im normalen Metalle 80 % beträgt.

Diese Schlussfolgerung wurde von Howe, Osmond und Sauveur mit Recht angegriffen. Letzterer[1]) stellt Arnold's Festigkeitsresultate (Fig. 84, Tafel X) graphisch zusammen, wobei er nach anderweitigen Erfahrungen die Lage der kritischen Zone Ar_1 zwischen 630 und 645° C einzeichnet. Er kommt zu dem Schlusse: Bis 400° C. findet kein praktisch beachtenswerter Festigkeitszuwachs statt. Von 400° bis 600° zeigt sich eine sehr allmähliche und schwache Steigerung der Festigkeit, was mit Howe's Beobachtung[2]) übereinstimmt, dass der Übergang des Härtungskohlenstoffes in Cementkohlenstoff sich bis unter Ar_1 fortsetzt. — Bei 600°, wenig unter Ar_1, beträgt die Festigkeit 23,02 t, bei 650° — gerade ober Ar_1 — steigt sie auf 25,56 t, d. i. für 50° um $2^1/_2$ t. Beim Abschrecken zwischen Ar_1 und dem nächsten kritischen Punkt ergiebt sich für 55° Temperaturerhöhung nur ein Festigkeitszuwachs von 0,68 t. Die nächste Probe, ober Ar_2 ab-

1) Eng. Ming. Journ. 64, p. 489.

2) Journ. Iron Steel Inst. 1895, II, p. 258.

geschreckt, ergab eine plötzliche Festigkeitssteigerung um $3^1/_2$ t. Zwischen Ar_2 und Ar_3 findet kein Zuwachs der Festigkeit (im Gegenteile eine kleine Verringerung derselben) statt, während bei Ar_3 die Festigkeit um mehr als 3 t steigt. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt eine Verringerung der Festigkeit. Würden die Proben näher beisammen gelegen haben, so würde die Festigkeitskurve voraussichtlich die durch die punktierte Linie angedeutete Gestalt angenommen haben. — Die Festigkeitssteigerungen fallen also nach Sauveur thatsächlich mit den kritischen Punkten zusammen.

Sehr klar und ausführlich hat H. Le Chatelier die Frage der allotropen Formen des Eisens behandelt.[1]) Er weist zunächst darauf hin, dass die Umwandlung bei um so niederer Temperatur stattfindet, je langsamer die Erhitzung erfolgt, und dass die entgegengesetzte Umwandlung bei um so höherer Temperatur erfolgt, je langsamer sich die Abkühlung vollzieht, so dass bei unendlich langsamer Erhitzung oder Abkühlung beide Transformationspunkte zusammenfallen dürften.

Diese Thatsachen stehen in voller Übereinstimmung mit jenen, welche alle Zustandsänderungen von Körpern, besonders aber die allotropen Umwandlungen begleiten und die wir beispielsweise am Schwefel verfolgen wollen. Dieses Element kommt in zwei allotropen Formen vor, deren Eigenschaften, Krystallgestalt, Dichte, spezifische Wärme, Verbrennungswärme u. s. w., verschieden sind. Man benennt sie nach ihrem Krystallgehalt oktaëdrischen und prismatischen Schwefel. Ersterer ist in der Kälte bis zu Temperaturen unter 95,6° stabil, letzterer bei höheren Temperaturen. Erhitzt man den oktaëdrischen Schwefel über 95,6°, so verwandelt er sich unter Wärmeabsorption in den prismatischen. Die Umwandlung erfolgt jedoch nicht auf einmal, sondern sie ist um so bedeutender, je höher die Temperatur steigt, so dass die Umwandlungstemperatur um so höher liegt, je rascher die Erhitzung erfolgt. Umgekehrt verwandelt sich der prismatische Schwefel beim Abkühlen unter 95,6° in den oktaëdrischen. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wächst anfangs mit der Temperaturerniedrigung, erreicht bei etwa 60° ein Maximum und sinkt bei weiterer Abkühlung rapid, so dass sie bei Lufttemperatur sehr klein, bei —30° aber = Null wird. Kühlt man prismatischen

1) Revue Générale des Sciences, 15. Januar 1897; The Metallographist I, p. 52.

Schwefel rasch bis — 30° ab, so erleidet er keine beachtenswerte Veränderung und bleibt unbegrenzt haltbar. Bei den beiden Varietäten von Bleioxyd: Bleiglätte und Massicot ist die Umwandlungsgeschwindigkeit noch kleiner als beim Schwefel, und der Massicot, welcher normal, bei hohen Temperaturen stabil ist, bleibt auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Es ist eben ein allgemeines, alle chemischen Vorgänge beherrschendes Gesetz, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit um so grösser wird:

1. Je höher ihre absolute Temperatur liegt,
2. je weiter die wirkliche Temperatur von der Gleichgewichtstemperatur entfernt ist.

Oberhalb des Umwandlungspunktes verändern sich beide Bedingungen in demselben Sinne, und die Geschwindigkeit wächst ohne Grenzen; unterhalb des Transformationspunktes hingegen verlaufen sie in entgegengesetzter Richtung und bewirken so ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit.

Diese Gesetze gelten auch für die Vorgänge beim Härten (wie wir später sehen werden) und bei der Umwandlung der allotropen Formen des Eisens.

Bezüglich der letzteren wurden die beiden wichtigsten Umwandlungspunkte von Osmond, ein dritter von Hall und Curie entdeckt. Diese allotropen Umwandlungen sind charakterisiert durch Wärmebindung während des Erhitzens (Osmond), durch Änderungen im elektrischen Leitungsvermögen (Henry Le Chatelier), in den magnetischen Eigenschaften (Curie) und im Volumen. Sie liegen bei 740°, 850° und 1280° C. Die erste Umwandlung fällt zusammen mit einem fast vollständigen Verschwinden der magnetischen Eigenschaften des Eisens und ist von einer geringen Wärmeabsorption begleitet; die Lage des Umwandlungspunktes wird durch die Art der Abkühlung oder Erwärmung nur wenig beeinflusst, so dass er in beiden Fällen nahe bei derselben Temperatur auftritt.[1]) Die zweite Umwandlung ist durch den plötzlichen Wechsel charakterisiert, welcher in dem Gesetze auftritt, nach welchem sich der elektrische Leitungswiderstand mit der Temperatur ändert.[2]) Diese Umwandlung

1) Er entspricht dem Punkte Ar_2.

2) Derselbe wächst nämlich von Lufttemperatur angefangen bis Ar_3 ungefähr auf das zehnfache, während er ober dieser Temperatur fast konstant bleibt.

wird durch die Art der Abkühlung oder Erwärmung wesentlich beeinflusst.

Diese Umwandlungen vollziehen sich bei den angegebenen Temperaturen nur dann, wenn das Mikroskop die Gegenwart von freiem Ferrit nachweist, sie können also nur mit Zustandsänderungen in diesem Elemente in Zusammenhang stehen.

Andererseits haben aber die Arbeiten von H. Le Chatelier über den elektrischen Leitungswiderstand die Existenz einer Zustandsänderung in Stahl mit so hohem Kohlenstoffgehalte nachgewiesen, dass derselbe keinen Ferrit, sondern nur Martensit enthält; nur liegt die Umwandlungstemperatur in diesem Falle statt bei 850° nahe bei 800°. Wenn diese Beobachtungen nicht fehlerhaft sind, müssen wir annehmen, dass auch das im Martensit enthaltene Eisen, wenn auch bei niederer Temperatur als reines Eisen, eine allotrope Umwandlung erleidet. Dies steht in voller Übereinstimmung mit allen ähnlichen bekannten Thatsachen. So tritt jene Zustandsänderung des Wassers, welche sich durch das Auftreten eines Dichtenmaximums manifestierte, ganz ebenso auch in wässerigen Lösungen auf, nur bei einer anderen Temperatur. Dass diese Zustandsänderung im Martensite der Recalescenzbeobachtungen Osmond's entging, mag darin seine Ursache haben, dass sie ziemlich langsam verläuft.

Über die Bedeutung des bei 1280° C. liegenden Transformationspunktes (Hall und Curie) äussert sich Le Chatelier nicht. Vielleicht entspricht er der Abscheidung von Ferrit aus Martensit, wie sie nach Kapitel VI bei kohlenstoffarmen Eisensorten noch ober Ar_3 stattzufinden scheint.

Nach Howe[1]) soll auch durch die kalte Bearbeitung eine allotrope Modifikation des Eisens — die er als δ-Eisen bezeichnet — entstehen. Doch reichen die bisherigen Beobachtungen nicht hin, um diese Frage endgiltig zu entscheiden.

Er stützt die Annahme des *δ Fe* auf die Wirkung der kalten Bearbeitung, d. i. auf „Distorsion" und auf den Umstand, dass auch bei ganz weichen Stahlsorten mit sehr niederem *C*-Gehalte eine „Härtewirkung" durch Abschrecken zu beobachten sei. Er erwähnt ferner, dass kalt bearbeitetes Material beim Reissen kein Fliessen zeige und dass das Fliessen bei einer Temperatur von

---

1) The Hardening of Steel.

etwa 500° C. aufhöre. Doch sei noch bei Temperaturen bis 632° C. in manchen Fällen eine Dostorsionswirkung — namentlich Erhöhung der Elastizitätsgrenze und Erhöhung der Dehnung — merkbar.

Zu letzterem Punkte wäre zu bemerken, dass bei der in Rede stehenden Temperatur die Carbidkohle bereits in Härtungskohle übergeht, dass also die berührte Erscheinung auch hierauf zurückgeführt werden könnte.

Über die mikrographischen Unterschiede, welche Saniter zwischen den verschiedenen Formen des Eisens gefunden zu haben glaubt, wurde schon im zweiten Buche referiert.

Achtes Kapitel.

Die Bestandteile der Eisenlegierungen: Mangan.

Ob das Mangan mit dem Eisen isomorphe Lösungen giebt, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, immerhin aber wird man nicht weit fehlen, wenn man dies einstweilen annimmt, und z. B. die Schmelzpunkte von reinen Eisenmanganlegierungen nach der Mischungsregel aus dem Schmelzpunkte des Eisens (1600° C.) und dem des Mangans (1900° C.) berechnet.

Für uns ist das Verhalten des Mangan zum Kohlenstoff von besonderem Interesse. Da fällt zunächst das grosse Lösungsvermögen dieses Metalles gegenüber dem Eisen auf. Während das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff bei der Schmelztemperatur circa bei 4,6 oder (nach Saniter) bei 4,8 % Kohlenstoff liegt, kann 80proz. Ferromangan über 7 % Kohlenstoff enthalten, wie folgende Analyse zeigt:

	%
Kohlenstoff	7,079
Silicium	0,142
Mangan	81,154
Phosphor	0,412
Schwefel	0,001
Eisen (Differenz)	11,212

Dieses grössere Lösungsvermögen des Mangan für Kohlenstoff zeigt sich aber auch darin, dass das Mangan der Abscheidung von Graphit entgegenwirkt, sowie darin, dass dieses Element die

Lage der kritischen Punkte ganz wesentlich herabdrückt. So liegt z. B. bei einem Gehalte von 12 % Mangan die Umwandlungstemperatur des Martensites in Perlit unter 0° C.

Fragen wir nun nach den Formen, in welchen der Kohlenstoff im Mangan auftritt, so könnte man aus dem Umstande, dass in manganreichen Eisensorten kein Graphit zur Abscheidung kommt, auf die Abwesenheit von elementarem Kohlenstoff schliessen. Andererseits aber zeigen Manganstahle nach Osmond ein mikroskopisches Gefüge, das neben freiem Ferrit oder Cementit (je nach dem Kohlenstoffgehalte) hauptsächlich einen Gemengteil enthält, der nach seinen Eigenschaften dem Austenite weit näher steht als dem Martensite.

In chemischer Beziehung haben wir zunächst die Untersuchungen von J. S. Benneville[1]) zu erwähnen. Er fand, dass Ferromangan schon durch kaltes Wasser ein wenig, durch kochendes Wasser aber leicht unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen zersetzt wird. Beim Lösen in heissen Mineralsäuren bleibt ein schwarzer Rückstand ungelöst, der kein Mangan enthält. Kalte Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht giebt eine beträchtliche Menge eines metallischen Rückstandes, der nach Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und Äther bei 50facher linearer Vergrösserung mehr oder weniger deutliche Krystallgruppen und körnige Massen mit brillantem Metallglanz erkennen lässt. Auch beim Behandeln des Ferromangan mit starkem Bromwasser verbleibt ein ähnlicher metallischer Rückstand. Solche Krystalle finden sich in geringer Menge auch in dem Rückstande, welchen man durch Kochen der Legierung mit Ammoniumcitrat erhält.

De Benneville benutzte für seine Untersuchungen zwei Ferromangansorten, die er mit A und B bezeichnet. Die Zusammensetzung derselben war folgende:

	A	B
	%	%
Kohlenstoff	—	6,18
Silicium	0,54	0,47
Phosphor	0,28	0,23
Mangan	78,66	76,44
Eisen	15,05	16,84

1) Journ. Iron Steel Inst. 1896, Vol. I, p. 222.

Bei Behandeln mit Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewichte in grossem Überschusse verblieben Krystalle, die nach dem Waschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther, nochmaligem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 125° C. folgende Zusammensetzung besassen:

	A	B
	%	%
Eisen	8,40	9,16
Mangan	51,00	61,38
Silicium	2,94	1,10
Kohlenstoff	37,56	27,80
Phosphor	0,10	0,56

Berechnet man das Atomverhältnis, und denkt man sich das Eisen als Fe_3C, den Phosphor als P_2Mn_3 gebunden, so hat man:

Probe A	0,15 Atome *Fe*	0,15 *Fe*	—	—
	0,93 „ *Mn*	—	0,045 *Mn*	0,885 *Mn*
	0,105 „ *Si*	—	—	0,105 *Si*
	3,13 „ *C*	0,05 *C*	—	3,08 *C*
	0,003 „ *P*	—	0,003 *P*	—
Probe B	0,16 Atome *Fe*	0,16 *Fe*	—	—
	1,11 „ *Mn*	—	0,06 *Mn*	1,05 *Mn*
	0,04 „ *Si*	—	—	0,04 *Si*
	2,32 „ *C*	0,05 *C*	—	2,27 *C*
	0,02 „ *P*	—	0,02 *P*	—

Wie man sieht, enthalten die Krystalle Kohlenstoff und Mangan nicht nur überhaupt nicht in einem rationalen Atomverhältnisse, sondern auch nicht annähernd in einem ähnlichen Verhältnisse wie im Eisencarbid.

Bei gleicher Behandlung von je 20 g Ferromangan B mit 100 cm³ Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und variablen Mengen Wasser in der Kälte erhielt er folgende Resultate:

	1	2	3	4	5	6
Gesamtvolum an flüssigem saurem Lösungsmittel in cm^3 . . .	100	150	200	300	400	500
Säure %	38,73	29,05	19,37	12,58	9,68	7,75
Gewicht des Rückstandes von 20 g . . .	0,87	0,84	2,75 [1]	3,33	3,41 [1]	2,26
Rückstand %	4,35	4,20	13,75	16,60	17,00	11,30
	%	%	%	%	%	%
Eisen	7,85	6,77	11,28	13,49	11,68	17,61
Mangan	41,56	25,78	49,10	57,49	59,62	62,29
Kieselsäure [2]	18,15	20,47	4,96	3,42	1,16	3,66
Phosphor	1,93	2,84	1,09	1,24	0,71	1,31
Kohlenstoff	30,40	24,24	17,72	17,82	11,54	4,78

Berechnet man die Atomverhältnisse von Eisen, Mangan, Phosphor und Kohlenstoff, so hat man:

	1	2	3	4	5	6
Eisen	0,14	0,12	0,20	0,24	0,21	0,31
Mangan	0,76	0,47	0,89	1,04	1,08	1,13
Phosphor	0,06	0,09	0,03	0,04	0,02	0,04
Kohlenstoff	2,53	2,02	1,48	1,50	0,96	0,40

und nach Abzug von Fe_3C und Mn_3P_2:

	1	2	3	4	5	6
Mangan	0,72	0,41	0,87	1,03	1,07	1,10
Kohlenstoff	2,48	1,98	1,41	1,42	0,89	0,30

1) 1. Amorphe, zellige, körnige Massen von Kieselsäure. Farbe weiss mit schwach grauem Stich. 2. Amorphe, zellige Körner. Weisse, bimssteinähnliche Kieselsäure, untermischt mit metallischen Körnern von Bronzefarbe. 3. Amorphe, zellige Massen. Metallisch mit stahlblauem oder Bronze-Lustre. Kein Kieselsäureskelett gegenwärtig. 4. Amorphe, zellige Massen. Bronzefarbiger und weisser Metall-Lustre. Kieselsäure, jedoch nur in kleinen Mengen. 5. Körnige metallische Massen mit stahlblauem oder bronzefarbigem Lustre. Keine Kieselsäure vorhanden. 6. Wie (5); Kieselsäure vorhanden.

2) Teilweise oder ganz als Silicium vorhanden, wie in 4, 5 und 6.

Wir haben also auch hier in den ersten fünf Fällen weit weniger und nur im sechsten Falle etwas mehr Mangan, als der Formel $Mn_3 C$ entsprechen würde.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass der Lösungsrückstand kein homogener, der körnige Anteil desselben aber ein komplexer Körper ist. Es hat sich ferner gezeigt, dass ein beträchtlicher Teil des in den Legierungen vorhandenen Siliciums als Silicid vorhanden ist. Fast alles Mangan wurde gelöst. Ein Teil des Kohlenstoffes war in Form von Kohlenwasserstoffen entwichen.

Ganz andere Resultate gab die Behandlung von Ferromangan mit starken wässerigen Lösungen von Brom und Jod. Silicium und Phosphor sind in geringeren Mengen vorhanden. Leider konnte keine Kohlenstoffbestimmung im Rückstande gemacht werden.

Da die Eisenmenge nicht hinreicht, allen Phosphor als PFe_3 zu binden, dürfte auch Manganphosphid zugegen sein.

Die Untersuchung im Rückstande ergab:

Überschuss starker wässeriger Lösungen von *Br* oder *J*; 7 Tage kalt digeriert	Brom				Jod			
	Ferromangan A		Ferromangan B		Ferromangan A		Ferromangan B	
	Prozente im							
	Rückstand	Ferromangan	Rückstand	Ferromangan	Rückstand	Ferromangan	Rückstand	Ferromangan
Eisen . . .	0,48	3,19	0,59	3,50	0,49	3,19	0,50	2,90
Mangan . .	0,44	0,64	0,59	0,77	—	—	—	—
Silicium . .	0,40	74,1	0,19	40,4	0,17	31,5	0,17	36,2
Phosphor .	0,12	48,0	0,12	48,0	0,08	32,0	0,08	34,8

Während bei den Rückständen von der Behandlung des Ferromangans mit Salzsäure nach den Analysen keine wasserstoff- oder wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen vorliegen können, ist dies bei den obigen Lösungsrückständen von der Behandlung mit Brom oder Jod ganz gut möglich, um so mehr, als wir ähnliche Produkte der Zersetzung auch beim Eisencarbid kennen lernten.

Weitere Untersuchungen De Benneville's erstrecken sich auf die beim Lösen von Ferromangan entwickelten Gase. Als Lösungsmittel wählte er, wegen ihrer Nichtflüchtigkeit, verdünnte Schwefelsäure von 1,17 spezifischem Gewicht; die Lösung erfolgte in der Kälte. Auf die Beziehungen zwischen dem Gewichte des gelösten Metalles und dem Volum des entwickelten Gases wurde keine Rücksicht genommen. Da dieselben keine wichtigen Resultate ergaben, genügt es, dieselben zu erwähnen.

T. W. Hogg[1]) behandelt Ferromangan mit einem grossen Überschusse von verdünnter Salpetersäure (1,2 spezifisches Gewicht) in der Kälte, wobei er einen Rückstand erhielt, der nach dem Filtrieren und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure folgende Zusammensetzung besass:

	%
Kohlenstoff	40,36
Wasser	35,73
Stickstoff	9,50
Mineralbestandteile	7,80
Sauerstoff (Differenz)	6,61

Hierbei wurde das bei der Verbrennung erhaltene Wasser nicht auf Wasserstoff berechnet. Aus dieser Analyse berechnet sich folgendes Atomverhältnis:

Kohlenstoff	3,365	oder	6,02
Wasserstoff	3,970	„	7,13
Sauerstoff	2,398	„	4,30
Stickstoff	0,557	„	1,00

Es ergab sich, dass dieser Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung erleidet. Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, wurde bei verschiedenen Temperaturen je $^1/_2$ Stunde lang ein trockener Luftstrom über die Substanz geleitet, wobei sich ergab:

1) Journ. Iron Steel Inst. 1896, II, p. 179.

Temperatur °C.	80° %	100° %	130° %	160° %
Gewichtsverlust	3,1	16,35	22,75	38,75
Von $CaCl_2$ absorbiert	2,1	10,65	14,55	19,7
„ KOH „	1,2	6,25	8,90	18,7
Im Ganzen absorbiert	3,3	16,9	23,45	38,4
Überschuss der absorbierten Menge über den Gewichtsverlust . .	0,20	0,55	0,70	—

Der Versuch wurde bei 160° C. eingestellt, weil die Substanz plötzlich zersetzt wurde. Nun wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz auf 150° C. erhitzt, wobei man erhielt:

	%
Gewichtsverlust	25,37
Durch $CaCl_2$ absorbiert	12,85
„ KOH „	14,85
	27,70
Überschuss der absorbierten Menge über den Gewichtsverlust	2,33

Die Kalilauge enthielt nach der Absorption kleine Mengen von Cyan und nur etwas CO_2; die Hauptmenge der von Kalilauge absorbierten Stoffe waren Oxyde des Stickstoffes.

Wie man sieht, reichen die vorliegenden Untersuchungen keineswegs hin, um über die Beziehungen zwischen Mangan und Kohlenstoff in den Eisenlegierungen weiter gehende Schlüsse ziehen zu können. Dass in Ferromangan thatsächlich ein Mangancarbid existiert, scheint nach vorstehendem sicher zu sein. Ob daneben auch elementarer Kohlenstoff auftritt, oder ob, ähnlich wie beim Eisen, mehrere — vielleicht polymere — Carbide auftreten, bleibt ganz unentschieden. Für die Annahme, dass, wenigstens in nicht allzu manganreichen Legierungen, nicht unerhebliche Mengen von elementarem Kohlenstoffe in Lösung vorkommen mögen, spricht jedoch das schon erwähnte Auftreten eines Gefügebestandteiles, der in allen seinen Eigenschaften dem Austenite sehr ähnlich ist.[1])

1) Es wäre übrigens gar nicht ausgeschlossen, dass die Lösungen der Monocarbide (CFe_3, CMn_3) sich ganz ähnlich wie die Lösungen des elementaren Kohlenstoffes in Eisen oder Mangan verhalten, d. h. Austenit geben, während erst die Lösungen der Polycarbide ($C_n Fe_{3n}$) Martensit darstellen.

Das Mangancarbid, Mn_3C, wurde von Troost und Hautefeuille erhalten, indem sie Mangan in einem mit Kohle gefütterten Tiegel geschmolzen erhielten. Die Analyse ergab 6,70 % Kohlenstoff.[1]) H. Moissan[2]) hat es im elektrischen Ofen erhalten; es hat das spezifische Gewicht 6,89 und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

Es ist somit wahrscheinlich, dass sein Molekül nur ein Kohlenstoffatom enthält. Die Zersetzung liesse sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$\left.\begin{matrix} H-O-H & & \\ Mn{=}C\Big\langle & \begin{matrix} H-O-H \\ Mn\;\; O<^{H}_{H} \\ | \\ Mn\;\; O<^{H}_{H} \\ H-O-H \end{matrix} \\ H-O-H & & \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} H-O & H\;H & O-H & \\ | & \vee & | & \\ Mn & C & Mn-O-H & H \\ | & \wedge & Mn-O-H & H \\ H-O & H\;H & | & \\ & & O-H & \end{matrix}\right.$$

Nach Privatmitteilungen Osmond's existieren keine Doppelcarbide von Eisen und Mangan; die beiden Carbide sollen sich in dem gemischten Carbide $(Fe, Mn)_3C$ gegenseitig ersetzen können. Nur Fe_3C soll bei höheren Temperaturen dissociiert werden, Mn_3C aber nicht; letztere Verbindung soll den gemischten Carbiden Stabilität verleihen.

Über den Einfluss des Mangans auf die Lage der kritischen Punkte geben folgende Angaben Osmond's Aufschluss:

Zusammensetzung			$Ar_{2,3}$			Ar_1		
C %	Si %	Mn %	Grenze	Maximum	Grenze	Grenze	Maximum	Grenze
0,29	0,06	0,27	780°	720—715°	690°	680°	660°	640°
0,32	0,05	0,50	740°	705—697°	660°	660°	640°	620°
0,42	0,035	1,00	725°	665°?	zusammenfallend		625°	600°
0,46	0,07	1,08	725°?	658°?	dto.		620°	595°
—	—	20,00	kein kritischer Punkt bemerkbar					
—	—	50,00	dto.					
—	—	80,00	dto.					

1) Compt. Rend., séance du 12 avril 1875.

2) Compt. Rend., t. CXXII, p. 421; 24. Februar 1896.

Neuntes Kapitel.

Die übrigen Bestandteile der Eisenlegierungen.

A. Silicium.

Während man früher glaubte, dass Eisen graphitisches Silicium enthalten könne, wies Turner[1]) nach, dass dies nicht der Fall sei.

Morton[2]) wies die Gegenwart von Eisensilicid im Handelseisen nach.

Nach Drown[3]) hängt der Verlauf der Reaction, welche sich beim Lösen von Eisenlegierungen in Säuren zwischen letzteren und dem Silicium des Eisens vollzieht, von der Konzentration der Säure ab. Starke Säuren scheiden viel $Si\,O_2$ unlöslich ab, während verdünnte Säuren eine beträchtliche Menge derselben in Lösung halten. Oft findet sich im Lösungsrückstande aber auch Silicium nicht als Kieselsäure vor. Man muss also zwischen solchem, das nicht angegriffen wird, und solchem, das beim Lösen des Metalles oxydiert wird, unterscheiden.

Carnot und Goutal[4]) erhielten beim Lösen von manganarmem Siliciumeisen in verdünnter Schwefelsäure einen Rückstand, der hauptsächlich aus Kohlenstoff, verschiedenen Siliciden und Kieselsäurehydrat bestand. Letztere erklären sie für ein Zersetzungsprodukt bestimmter Silicide. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wurde die Kieselsäure und das Silicid *Fe Si* gelöst; das hierbei entstandene Eisenhydroxyd wurde durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, der Rückstand auf ein Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und mit einem Magnet ausgezogen. Der magnetische Anteil ergab bei der Analyse:

	%	%
Silicium	19,75	19,86
Eisen	79,63	79,84
Summe	99,38	99,70

1) Jordan und Turner, Journ. Chem. Soc. Trans. **49**, p. 215; Turner, Journ. Iron Steel Inst. 1888, I, p. 28.

2) Journ. Iron Steel Inst. 1874, I, p. 102.

3) De Beneville, Journ. Iron Steel Inst. 1896, I, p. 238.

4) Österr. Zeitschr. f Berg- u. Hüttenwesen 1898, S. 592.

oder nach Atomverhältnissen:

Silicium	0,7054	0,7093
Eisen	1,4220	1,4257

Er entspricht also sehr gut der Formel $Fe_2\ Si$.

Die in gleicher Weise durchgeführte Untersuchung mangan- und siliciumreicher Produkte ergab folgende Rückstände:

	%	%	%	%	%
Eisen	68,25	68,60	68,80	69,15	71,22
Mangan	15,10	14,70	16,30	16,80	14,58
Silicium	15,40	15,80	14,10	14,04	14,00
	98,75	99,10	99,20	99,99	99,80

oder nach Atomverhältnissen:

Eisen . . .	1,2188	1,2250	1,2285	1,2348	1,2717
Mangan . .	0,2746	0,2673	0,2964	0,3055	0,2651
	1,4934	1,4923	1,5249	1,5403	1,5368
Silicium . .	0,5500	0,5645	0,5035	0,5014	0,5000

was der Formel $(Fe, Mn)_3\ Si$ gut entspricht.

Endlich gab Ferromangan bei gleicher Behandlung einen magnetischen Rückstand von der Zusammensetzung $Fe_2\ Si$.

Carnot und Goutal schliessen hieraus, dass Eisen die Silicide $Fe\,Si$ und $Fe_2\,Si$ enthalten könne; in manganreichen Eisenlegierungen kann aber auch $(Fe, Mn)_3\ Si$ auftreten. Letzteres enthält beträchtliche Mengen Mangan.

H. Moissan hat die Silicide $Si\,Fe$ und $Si\,Fe_2$ künstlich dargestellt. Letzteres erscheint in kurzen prismatischen Krystallen von 4,851 spezifischem Gewicht und bildet sich noch unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Eisen. Nach G. de Chalmont[1]) ist es nicht magnetisch und wird von Königswasser kaum angegriffen. Derselbe hat durch Erhitzen von Eisenfeile mit Sand und Holzkohle Krystalle von der Zusammensetzung $Fe_3\ Si_2$ erhalten. Sie waren weiss, hart, brüchig, nur schwach magnetisch, gute Leiter der Elektrizität, hatten das spezifische Gewicht 6,36 und wurden von kaltem Königswasser ($1\,HNO_3 : 3\,HCl$) — welches hauptsächlich das Eisen löste — wenig angegriffen. Salzsäure zersetzte sie bald. Colson[2]) stellte die Verbindung $Fe_6\,Si_2\,C$ (anscheinend $3\ Fe_2\ (Si, C)$, also ein Eisensilicid, in welchem Si teilweise durch C ersetzt ist) dar.

1) Journ. Am. Chem. Soc. 17, p. 923—924.
2) Compt. Rend. XCIV, p. 1316.

Einen Versuch, die Molekulargrösse des in den Eisenlegierungen auftretenden Eisensilicides zu ermitteln, hat der Verfasser gemacht.[1])

B. Phosphor.

Bekanntlich wirkt ein und derselbe Phosphorgehalt in verschiedenen Eisensorten wesentlich verschieden. Abgesehen vom Roheisen, bei welchem — entsprechend der Art seiner Verwendung — der Kaltbruch weniger zur Geltung gelangen kann, ist in dieser Beziehung besonders Stahl und alles Flusseisen sehr empfindlich, weniger empfindlich ist das harte, noch weniger das weiche Herdfrischeisen, am wenigsten aber das weiche Puddeleisen. Während z. B. nach P. v. Tunner[2]) bei den besten härteren Stahlsorten die Analyse nur 0,01 bis 0,02 % Phosphor nachweist, mit 0,03 bis 0,06 % schon eine wesentlich mindere Sorte charakterisiert ist, zeigt das noch gute Herdfrischeisen 0,2 bis 0,3 %, und bei noch als gut bewährtem Puddeleisen wird mitunter ein Phosphorgehalt bis 0,5 % und darüber nachgewiesen.

Um diese Erscheinung zu erklären, hat Åkerman darauf hingewiesen, dass alle kaltbrüchigen Eisensorten — ähnlich dem verbrannten Eisen — im Bruche grobkrystallinisch, blättrig und stark glänzend erscheinen, und dass ihre geringe Festigkeit der krystallinischen Textur zugeschrieben werden könne. Da Stahl schon durch seinen höheren Kohlenstoffgehalt mehr zur Krystallisation hinneigt, genügt auch ein geringerer Phosphorgehalt, um ihn krystallinisch zu machen. Aller Guss- und Flussstahl, selbst das Flusseisen, sind, vermöge des flüssigen Zustandes, in dem sie sich bei ihrer Erzeugung befanden, namentlich bei langsamer Abkühlung, zur Krystallisation geneigt, und daher für den ebenfalls die Krystallbildung befördernden Einfluss des Phosphors um so empfindlicher. Eine andauernde Erhitzung des Eisens verursacht gleichfalls die Krystallisation desselben und somit Kaltbruch, wie das verbrannte Eisen beweist, und zwar erfolgt dies um so schneller und vollständiger, je höher die Temperatur hierbei war. Entsprechende mechanische Bearbeitung des Eisens beseitigt die

---

1) Journ. Iron Steel Inst. 1899, I, p. 204.

2) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1887, 19, 227.

blättrige, grobkrystallinische Textur desselben, und zwar um so leichter und besser, je weniger Phosphor und Kohlenstoff dasselbe enthält.

Entgegen dieser, mit den Erfahrungen sehr gut übereinstimmenden Theorie hat B. W. Cheever[1]) diese Verschiedenheit in der Wirkung eines und desselben Phosphorgehaltes auf verschiedene Eisen- und Stahlsorten darauf zurückführen wollen, dass der Phosphor in denselben in zwei verschiedenen Formen: als Phosphid und Phosphat (letzteres in der beigemengten Schlacke) enthalten sei. Wenn dies auch unzweifelhaft der Fall ist, und wenn auch zugegeben werden muss, dass die Heranziehung dieses Umstandes auf den ersten Blick sehr besticht, so ist dies doch, wie L. Schneider[2]) nachgewiesen hat, durchaus nicht zulässig, indem einerseits die von Cheever angewendeten analytischen Methoden nichts weniger als einwandfrei sind, und andererseits der der eingeschlossenen Schlacke entsprechende Phosphorgehalt des Puddelstahles nicht leicht über 0,002 % des Stahlgewichtes steigen kann, also gegenüber dem in diesem Materiale noch unschädlichen Gesamtphosphorgehalte von 0,3 % völlig verschwindet.

H. v. Jüptner[3]) hat es versucht, der Lösung dieses Problems näher zu treten.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass — wenigstens phosphorreichere Roheisensorten — beim Auflösen in verdünnten Säuren, neben Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen u. s. w., auch Phosphorwasserstoff entwickeln, wovon man sich übrigens leicht durch den Geruch der Gase nach faulen Seetieren überzeugen kann. Ebenso ist es schon lange bekannt, dass beim Auflösen der verschiedensten Eisensorten in Salzsäure ein unlöslicher Rückstand verbleibt, welcher neben Kieselsäure, Graphit, Titansäure, Chromeisen, Phosphoreisen (Eisenphosphid) und Kohlenstoffeisen (Eisencarbid) enthält oder doch enthalten kann.

L. Schneider[4]) gelang es, die leichtflüssige Phosphorverbindung durch eine wässerige Kupferchloridlösung zu isolieren,

---

1) Trans. Am. Inst. Ming. Eng., Oktober 1886.

2) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1887, 31, S. 361.

3) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, 18, S. 209; Journ. Iron Steel Inst. 1897, Vol. I, p. 224; Stahl u. Eisen 1897, Nr. 13.

4) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1886, S. 736.

welche auf Phosphoreisen eine sehr geringe Einwirkung ausübt, während sie sowohl reines Eisen als die Legierungen des Eisens rasch löst. Die untersuchten Roheisensorten waren Spiegeleisen (a), weisses Roheisen (b, c), graues Roheisen (d, e), weissspiegeliges Roheisen (f, g) und Ferromangan (h) der nachstehenden Zusammensetzung:

	a	b	c	d	e	f	g	h
Kohlenstoff, chemisch gebunden	3,3	—	3,56	—	0,55	—	3,98	5,28
Graphit	—	—	—	2,2	2,85	—	—	—
Phosphor	2,5	1,45	0,53	1,48	0,94	3,01	3,4	0,13
Silicium	0,06	—	0,07	4,0	1,8	0,46	0,89	Spur
Mangan	0,2	—	2,47	Spur	0,07	4,33	18,15	28,7
Schwefel	0,44	—	0,028	Spur	0,01	Spur	—	Spur
Kupfer	—	—	0,03	Spur	0,01	Spur	—	Spur
Titan	—	—	—	0,15	—	—	—	—
Eisen	—	—	—	—	—	—	—	65,8

Der ungelöste Rückstand enthielt:

auf	a	b	c	d	e	f	g	h
Eisen	100	100	100	100	100	100	100	100
Phosphor	18,6	18,6	18,2	18,2	18,5	20,5	37,7	38,8
Mangan	—	—	—	—	—	5,7	52,8[1]	54,4

Alle Roheisensorten hinterlassen somit — wenn nicht Mangan in grösseren Mengen vorhanden ist — bei der Behandlung mit Kupferchlorid Phosphoreisen von der Zusammensetzung $Fe_3\,P$. Ist jedoch Mangan in erheblichen Mengen vorhanden, so steigt der Phosphorgehalt mit dem Mangangehalte rasch, und zwar entsprechend der Formel $Mn_3\,P_2$.

In den untersuchten Roheisensorten wurde das Phosphoreisen nur als pulverige krystallinische Beimengung gefunden, während die das Gefüge bildende Grundmasse phosphorarm war. Der Phosphor begünstigt also die Krystallbildung der schwerer schmelzbaren Bestandteile des Eisens durch die Bildung leichtflüssiger Verbindungen, während diese selbst, als zuletzt erstarrend, nicht geeignet sind, sich in grösseren Krystallflächen abzusondern. Dieselben Phosphorverbindungen wurden vom Verfasser auch in Stahl und Stabeisen nachgewiesen.

Derselbe schlug nun einen anderen Weg ein, indem er die beim Lösen in verdünnter Säure entwickelten Gase näher unter-

1) Silicium = 0,7 %.

suchte. Die Gase passierten zwei Peligot'sche Röhren mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat von bekanntem Gehalte. Der Gasstrom wurde mittels eines Aspirators reguliert. Die hierbei in Betracht kommenden Vorgänge sind folgende:

Der entweichende Schwefelwasserstoff bildet Schwefelsilber nach der Gleichung:

$$H_2S + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + 2\,HNO_3,$$

während das Phosphorwasserstoffgas die Silberlösung unter Bildung von Phosphorsäure und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt:

$$8\,AgNO_3 + PH_3 + 4\,H_2O = 8\,Ag + 8\,HNO_3 + H_3PO_4.$$

Da Arsenwasserstoff ähnlich wie Phosphorwasserstoff wirken würde

$$(12\,AgNO_3 + 2\,H_3As + 3\,H_2O = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3)$$

muss die betreffende Eisenprobe vorher auf Arsen geprüft werden.

(Auch Antimonwasserstoff fällt Silber nach der Gleichung:

$$3\,AgNO_3 + SbH_3 = Ag_3Sb + 3\,HNO_3).$$

Die angewendete Silberlösung darf nicht ammoniakalisch sein, da das unter den entwickelten Kohlenwasserstoffen möglicherweise auftretende Acetylen Acetylensilber fällen würde.[1])

Nach dem oben Gesagten besteht der in der Silberlösung durch die beim Auflösen der Eisenprobe in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entwickelten Gase bewirkte Niederschlag aus Schwefelsilber und metallischem Silber.

Filtriert man die Silberlösung über Glaswolle und titriert das in Lösung enthaltene Silber mit Rhodanammonium, so ergiebt die Differenz die Summe des metallisch gefällten und des an Schwefel gebundenen Silbers. Behandelt man ferner den am Filter zurückbleibenden (und eventuell an den Wandungen der Peligot'schen Röhre haftenden) Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich nur das metallische Silber, das nun gleichfalls mit Rhodanammonium titriert wird, während das Schwefelsilber ungelöst zurückbleibt und somit aus der Differenz bestimmt werden kann.

---

1) Nach neueren Untersuchungen von H. Behrens tritt jedoch beim Lösen von Eisenkohlenstofflegierungen in verdünnten Säuren kein Acetylen auf.

Da nun nach den oben mitgeteilten Gleichungen 8 Atome Silber, 1 Atom Phosphor und 2 Atome Silber einem Atom Schwefel entsprechen, repräsentiert

$$1 \text{ Gewichtsteil } Ag \frac{31}{8 \times 108} = 0{,}0359 \text{ Gewichtsteile Phosphor,}$$

$$1 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \frac{32}{2 \times 108} = 0{,}148 \quad \text{„} \quad \text{Schwefel.}$$

Für die im folgenden mitgeteilten Phosphorbestimmungen wurde zum Auflösen der Metallspäne verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spezifischem Gewicht (bei 18° C.) gewählt, die Lösung anfangs in der Kälte vorgenommen, dann zum Kochen erhitzt, und endlich, nach beendeter Lösung etwa 10 Minuten lang Luft durch den Apparat gesaugt. Die Silberlösung, von der jede der beiden Peligot'schen Röhren 20 cm^3 aufnahm, enthielt 0,00924 g Silber im cm^3.

Da bei der Zersetzung der Silberlösung durch Schwefelwasserstoff sowohl als durch Phosphorwasserstoff Salpetersäure gebildet wird, muss diese trotz ihrer grossen Verdünnung auf das niedergeschlagene metallische Silber mit der Zeit lösend einwirken, wie auch die nachfolgenden Zahlen zeigen, welche von einem und demselben Probemateriale gewonnen wurden. Die Titration des metallisch gefällten Silbers erfolgte im Verlaufe sehr verschiedener Zeiträume nach Beendigung der Auflösung; die Silbermengen sind in Prozenten vom Gewichte des Probemateriales angegeben.

Die Titration erfolgte	*Ag* %	Äquivalente Phosphormenge %
Gleich nach Beendigung der Auflösung . .	0,4749	0,01705
6 Stunden „ „ „ „ . .	0,3683	0,01322
12 „ „ „ „ „ . .	0,3138	0,01127
72 „ „ „ „ „ . .	0,2318	0,00832

Immerhin zeigen vorstehende Zahlen, dass der durch Wiederauflösung des reduzierten Silbers entstehende Fehler im gefundenen Phosphorgehalte, wenn die Titration rasch nach der Fällung vorgenommen wird, ziemlich unerheblich ist. Die Grösse der Einwagen schwankt zwischen 0,6 und 3,0 g.

Die folgende Tabelle enthält einige der nach oben beschriebener Methode erhaltenen Werte:

Nr. der Probe	C % gewichtsanalytisch bestimmt	P % gewichtsanalytisch bestimmt	Einwage in g	Durch PH_3 gefälltes Ag in % des Probenmateriales	Phosphor in %: als PH_3 entwickelt	Phosphor in %: ungelöst aus der Differenz	Phosphor in %: ungelöst gewichtsanalytisch bestimmt	Anmerkung
				A. Roheisensorten.				
1	2,385	0,1315	0,6521	0,7324	0,0263	0,1052	—	weisses Roheisen.
2	3,418	0,0744	1,7117	0,733	0,0026	0,0718	0,0725	tiefgraues Roheisen.
3	8,418	0,0744	0,7660	0,1604	0,0058	0,0686	—	die Lösung erfolgte in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen H_2O verdünnt war.
4	2,296	1,048	0,3375	1,0679	0,0383	1,0097	—	sogenannter „Panzerguss" für Roststäbe.
				B. Flusseisen, Puddeleisen und Stahl.				
5	0,2254	0,0970	0,6036	0,1516	0,0054	0,0916	0,0906	
6	0,1800	0,0596	1,0895	0,0550	0,0020	0,0576	—	kurz.
7	0,1510	0,0690	1,3583	0,0333	0,0012	0,0638	—	
8	0,239	0,1010	1,5253	0,0005	—	0,1010	0,1120	gutes Material.
9	0,259	0,0860	1,7266	0,0404	0,0015	0,0845	—	
10	—	0,0964	1,6557	0,4514	0,0162	0,0802	0,0789	sehr kurz.
11	0,273	0,0469	2,4316	0,1504	0,0054	0,0415	—	schwach kaltbrüchig.
12	0,308	0,1242	2,6820	0,6758	0,0243	0,0999	—	
13	0,343	0,5649	2,0424	0,6902	0,0248	0,5401	—	kaltbrüchig.
14	0,122	0,6212	3,0138	0,5002	0,0190	0,6022	—	
15	0,375	0,0847	2,7547	0,4749	0,0171	0,0676	—	
16	0,217	0,0677	2,0870	0,5147	0,0184	0,0493	0,0487	
17	0,168	0,0704	5,6423	0,4932	0,0177	0,0527	0,0539	kaltbrüchig; der Kaltbruch steigt mit den Nummern.
18	0,137	0,0648	5,5673	0,6074	0,0218	0,0370	—	
19	0,220	0,0829	1,9924	0,6065	0,0218	0,0611	0,0617	

Wie die in vorstehender Tabelle enthaltenen Zahlen, namentlich aber die Nummern 15 bis 19 lehren, wächst mit dem Kaltbruch jener Anteil des Phosphors, welcher bei der Behandlung des Materials mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoffgas entweicht. Während z. B. Nr. 8 und 9 mit einem Gesamt-Phosphorgehalt von 0,101 und 0,086 %, die nur 0 und 0,0015 % Phosphor als Phosphorwasserstoffgas entwickeln, ein vorzügliches Material ohne jede Spur von Kaltbruch darstellen, zeigen die Proben Nr. 11, 15, 16, 17, 18 und 19 bei einem (teilweise sogar erheblich) niedrigeren Gesamt-Phosphorgehalte (von 0,0469, 0,0847, 0,0677, 0,0704,

0,0648 und 0,0829 %) deutlichen, ja teilweise sogar sehr bedeutenden Kaltbruch; aber gleichzeitig entwickeln dieselben beim Auflösen in verdünnten Säuren auch weit mehr Phosphor in Form von Phosphorwasserstoffgas, als die erst erwähnten Proben (nämlich 0,0054, 0,0171, 0,0184, 0,0177, 0,0218 und 0,0218 %).

Die Erklärung dieser Erscheinung lässt sich dadurch geben, dass ein, je nach den Umständen schwankender Teil des Gesamtphosphorgehaltes von Eisen und Stahl als Eisenphosphid ($Fe_3 P$), beziehungsweise Manganphosphid ($Mn_3 P_2$), in Form von Körnchen ausgeschieden, der Rest des Phosphors aber mehr oder weniger gleichmässig in der übrigen Grundmasse verteilt ist. Während nun letzterer, der bei Behandlung mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoffgas entweicht, die mechanischen Eigenschaften des Materiales naturgemäss stark beeinflusst, sind die in der Grundmasse verteilten, von demselben rings umgebenen und in verdünnten Säuren unlöslichen Phosphidkrystallkörnchen auf die mechanischen Eigenschaften des Materiales ganz, oder wenigstens fast ganz ohne Einfluss, können jedoch unter Umständen wegen ihrer grossen Härte bei der weiteren Verarbeitung (Abdrehen u. s. w.) unangenehm werden.

Da nun nach dem oben Mitgeteilten die Manganphosphidkörnchen ($Mn_3 P_2$) zwei Mal so viel Phosphor enthalten, als die Teilchen des Eisenphosphides ($Fe_3 P$), so muss die Abscheidung des Phosphors in Form von Phosphidkörnchen durch die Gegenwart von Mangan befördert werden, das Mangan also der schädlichen Wirkung des Phosphors entgegen wirken, was ja auch längst bekannt ist.

Weiter ist es sehr wahrscheinlich, dass die abgeschiedenen Phosphidkörnchen um so grösser ausfallen, also bei der Bearbeitung des Materiales durch Abdrehen u. dergl. um so leichter bemerklich werden, je flüssiger, also je heisser das Material war und je langsamer es erkaltete, je mehr Zeit also die Phosphidkörnchen zu ihrer Bildung fanden. Im umgekehrten Falle werden dieselben (bei gleichen Mengen der abgeschiedenen Phosphide) zwar weit kleiner, aber auch zahlreicher auftreten müssen.

Der Verfasser untersuchte zwei Schweisseisenproben, welche die oben entwickelten Ansichten auf das Vollständigste bestätigten. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

	A %	B %
Chemische Zusammensetzung.		
Kohlenstoff	0,110	0,123
Silicium	0,105	0,103
Mangan	0,097	0,094
Schwefel	0,025	0,022
Phosphor	0,4423	0,4557
Reissfestigkeit in t auf 1 □″ engl.	28,06 25,71 27,11 28,13 26,03 } 27,0	19,17 29,21 18,79 } 22,4
Dehnung in $^0_0$ (50 mm Markendistanz)	10,0 8,0 10,0 4,0 10,0 } 8,40	12,0
Querschnittsverminderung in %	37,6 11,7 31,4 28,3 37,6 } 29,32	25,6
Bemerkungen	Gut schweissbar. Sehr starker Kaltbruch.	Gut schweissbar. Starker Kaltbruch.

Nachdem das Material A trotz eines niederen Gesamtphosphorgehaltes weit stärkeren Kaltbruch zeigte als das Material B, (beide im naturharten Zustande) wurden bei beiden Proben die Phosphormengen bestimmt, welche bei Behandlung mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoff entwickelt werden, beziehungsweise als Phosphid unlöslich zurückbleiben. Um die durch Härten und Ausglühen bewirkten Veränderungen im Zustande des vorhandenen Phosphors zu studieren, wurde das Material auf etwa 1000° C. erwärmt und sowohl nach plötzlichem Abschrecken in kaltem Wasser, als nach langsamer Abkühlung untersucht. Der in den Phosphiden enthaltene Phosphor wurde bestimmt durch Lösen des, bei Behandeln der Materialien mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.

konz. Säure + 10 Vol. Wasser) verbleibenden Rückstandes in Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht, Oxydieren mit Permanganat, Lösen des entstandenen Manganhyperoxyd-Niederschlages mit einigen Körnchen Oxalsäure, Hinzufügen von Ammoniumnitrat und Fällen mit Molybdänlösung. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Behandlungszustand der Probe	Phosphorgehalt	A		B	
		in % der Probe	in % des Gesamt-Phosphorgehaltes	in % der Probe	in % des Gesamt-Phosphorgehaltes
ausgeglüht	als PH_3 entwickelt . . .	0,3425	77,66	—	—
	„ Phosphid abgeschieden	0,0998	22,34	—	—
	Summe	0,4423	100,00	—	—
naturhart	als PH_3 entwickelt . . .	0,3553	80,33	0,2887	63,35
	„ Phosphid abgeschieden	0,0870	19,67	0,1670	36,65
	Summe	0,4423	100,00	0,4557	100,00
ausgeglüht und in kaltem Wasser gehärtet	als PH_3 entwickelt . . .	0,3677	83,13	0,3133	68,75
	„ Phosphid abgeschieden	0,0746	16,87	0,1424	31,25
	Summe	0,4423	100,00	0,4557	100,00

Die obige Tabelle zeigt abermals, dass die grössere Menge an Phosphor, die beim Lösen des Metalles in verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, stärkerem Kaltbruch entspricht; weiter aber auch, dass die Menge der abgeschiedenen Phosphide nach dem Ausglühen grösser, nach dem Härten aber kleiner ist, als bei demselben Metalle im naturharten Zustande. Man kann daher mit voller Berechtigung, analog den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes, den als PH_3 entwickelten Phosphor als „schädlichen" oder „Härtungs-Phosphor", die in verdünnten Säuren unlösliche Modifikation desselben aber als „Phosphid-Phosphor" bezeichnen.

Die Umwandlung dieser zwei Formen des Phosphors ineinander erfolgt genau in derselben Weise, wie die Umwandlung der entsprechenden Kohlenstoffformen, nur scheint dieselbe bei ersteren nicht so weit reichend und weit langsamer zu erfolgen,

als bei letzteren. Ferner liegt die Vermutung nahe, die auch durch die Untersuchungen von H. Behrens und Van Linge[1]) bestätigt wird, dass die Phosphide innerhalb der Carbide abgelagert werden.

Aus der Thatsache, dass die Härtungsfähigkeit des Stahles durch einen wachsenden Phosphorgehalt verringert wird, hat man mit Recht geschlossen, dass der Phosphor die Abscheidung von Carbid begünstigt. Andererseits wächst der schädliche Einfluss des Phosphors mit dem Gehalte an gebundenem Kohlenstoff, namentlich an Härtungskohle. Man könnte geneigt sein, hieraus auf eine besondere chemische Beziehung zwischen diesen beiden Elementen zu schliessen; dessenungeachtet ist es jedoch möglich, dass diese Erscheinungen grösstenteils nur durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden — durch Vermehrung der Menge des leichtflüssigen Teiles der Legierung, welcher am letzten erstarrt, die hieraus folgende Erleichterung der Krystallisation und durch die Unterschiede im Erstarrungspunkte der Phosphide und Carbide.

Berechnet man aus der letzten Tabelle das Verhältnis zwischen den Phosphid-Phosphormengen im naturharten Zustande (P_n) und nach dem Härten in Wasser (P_h):

$$\text{Probe A:}\ \frac{P_n}{P_h} = \frac{0{,}0870}{0{,}0746} = 1{,}166$$

$$\text{Probe B:}\ \frac{P_n}{P_h} = \frac{0{,}1670}{0{,}1424} = 1{,}172,$$

so findet man dieselben bei beiden Proben fast gleich, und es liegt die Vermutung nahe, dass die Abscheidung der Phosphide bei verschiedenem Phosphorgehalte umgekehrt proportional zur Energie des Härtungsprozesses vor sich gehe.

Es dürfte hier am Platze sein, ältere Untersuchungen von Osmond und Werth[2]) in Betracht zu ziehen, bei welchen in einer Reihe von Proben, der als PH_3 entwickelbare Phosphorgehalt durch Absorption mit Silbernitratlösung bestimmt wurde. Die Resultate dieser Untersuchungen enthält die folgende Tabelle,

---

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, S. 513.

2) Théorie Cellulaire, Mem. de l'Artillerie de la Marine 1887, Vol. II, p. 273.

welcher nur eine Spalte angereiht wurde, in welcher die Differenz zwischen Gesamtphosphor und dem als PH_3 entwickelten — d. i. die Menge an Phosphidphosphor — angeführt ist.

Material	Zusammensetzung					P als PH_3 entwickelt	P, nicht als PH_3 entwickelt = Phosphid-Phosphor
	C %	Mn %	Si %	S %	P %		
Sauerer Bessemerstahl.							
Vor Zusatz von Spiegeleisen	—	—	—	—	0,065	0,044	0,021
Nach Zusatz von Spiegeleisen	—	—	—	—	0,065	0,028	0,037
Basischer Bessemerstahl.							
Vor Zusatz von Spiegeleisen	—	—	—	0,038	0,046	0,030	0,016
Nach Zusatz von Spiegeleisen	—	—	—	0,022	0,046	0,018	0,028
Martinstahl.							
Vor Zusatz von Spiegeleisen	—	—	—	—	0,033	0,022	0,011
Nach Zusatz von Spiegeleisen	0,49	0,37	0,075	0,024	0,041	0,014	0,027
Gehärtet	0,49	0,37	0,075	0,024	0,041	0,013	0,028
Sehr weicher Stahl	0,18	0,10	—	0,060	0,070	0,049	0,021
Diamantstahl Nr. 1	1,17	0,18	0,44	0,018	0,033	0,005	0,028
Gewöhnlicher Bessemerstahl	0,50	0,59	0,11	0,042	0,065	0,030	0,035
Gewöhnlicher Bessemerstahl	0,49	0,74	0,23	0,022	0,065	0,026	0,039
Roheisen	—	—	—	—	0,055	0,041	0,014
Verbranntes Eisen von der Mosel in Pseudokrystallen	0,11	Spur	0,058	0,032	0,810	0,147	0,663
Spiegeleisen	4,00	19,84	—	—	0,145	0,004	0,141
Basisches Bessemerroheisen	3,00	2,16	1,71	0,13	2,500	0,037	2,463
Frischerei-Roheisen	3,00	0,07	0,37	0,48	1,750	0,038	1,712

Im allgemeinen zeigen diese Resultate bei hohem Kohlenstoffgehalte auch einen hohen Gehalt an abgeschiedenen Phosphiden, was besonders bei den ersten sechs Proben auffallend ist, die sich auf drei verschiedene Stahlsorten vor und nach dem

Spiegeleisenzusatze beziehen.[1]) Eine Ausnahme bildet der „Diamantstahl" mit 1,17 % Kohlenstoff und nur 0,028 % Phosphidphosphor, vielleicht aber nur aus dem Grunde, weil sein Gesamtphosphorgehalt nur 0,033 % erreicht. Das verbrannte Eisen bildet eine zweite Ausnahme. Vielleicht ist dies eine Folge der Oxydation von Härtungskohle, oder davon, dass die Umwandlung des Härtungsphosphors bei verhältnismässig hoher Temperatur und nur sehr langsam vor sich geht.

Wenn daher der Phosphor die Abscheidung von Carbid zu begünstigen scheint, so hat es auch den Anschein, als ob umgekehrt der Kohlenstoff die Abscheidung des Phosphors begünstigen würde. Demzufolge wäre die Erscheinung des Kaltbruches nicht in so bedeutendem Masse, oder doch wenigstens nicht allein von der Menge des vorhandenen Härtungsphosphors abhängig. Es muss da mindestens die Gesamtmenge der vorhandenen Phosphide und Carbide, oder mit anderen Worten die Menge des bei der Abkühlung des geschmolzenen Metalles zuletzt erstarrenden Teiles der Legierung in Betracht gezogen werden, indem mit wachsender Menge des Muttermetalles (der „Mutterlauge") die Bildung von Krystallen in dem zuerst erstarrenden Teile des Eisens wesentlich erleichtert wird.

Auch E. D. Campbell und S. C. Babcock[2]) unterscheiden zwei verschiedene Formen des Phosphors im Eisen und Stahl. Sie erhitzten drei verschiedene Stahlsorten auf 900 bis 1000° C., liessen je eine derselben langsam erkalten, während die übrigen bei verschiedenen Initialtemperaturen in Wasser von 4 bis 5° C. gehärtet wurden. Der in saurer Quecksilberchloridlösung lösliche Anteil des Phosphors wurde bestimmt. Man erhielt folgende Resultate:

1) Obwohl hier auch der Mangangehalt eine Rolle spielen kann.

2) Journ. Am. Chem. Soc. XIX, p. 786—790.

Chemische Zusammensetzung			Thermische Behandlung	Härtungs-temperatur in °C.	In saurer $Hg\,Cl_2$-Lösung löslicher Phosphor in %	
C %	P %	Mn %			vom Stahl-gewicht	des Gesamt-P-Gehaltes
0.10	0,119	0,484	ausgeglüht	—	0,099	83,2
			gehärtet	719	0,081	68,08
			„	825	0,079	66,4
			„	928	0,080	67,2
			„	1028	0,086	72,2
0,37	0,160	0,820	ausgeglüht	—	0,137	85,6
			gehärtet	728	0,110	68,8
			„	827	0,066	41,2
			„	923	0,048	30,0
			„	1027	0,049	30,6
1,22	0,098	0,780	ausgeglüht	—	0,098	100,0
			gehärtet	719	0,087	89,8
			„	750	0,051	52,0
			„	825	0,018	18,3
			„	923	0,015	15,3
			„	1023	0,016	16,2

Eine Schätzung des Molekulargewichtes wurde vom Verfasser versucht.[1])

C. Schwefel.

Während H. Rocholl angiebt, dass beim Lösen von kupferhaltigen Eisenlegierungen in Säuren nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt werde, und auch Fresenius, C. Meinecke[2]) u. a. in der Regel in den mit Säure behandelten Eisenrückständen mehr oder minder grosse Schwefelmengen vorfinden, die nicht als H_2S entwickelt werden konnten, haben G. Hattensauer[3]) (er fand bei Martinmetall sowohl bei Oxydation des entwickelten H_2S, als auch des Rückstandes vom Behandeln mit konzentrierter Natrium-Kupferchloridlösung die nämlichen Schwefelgehalte), Craig, F. Brugman,[4]) J. O. Arnold und Henry

1) Journ. Iron Steel Inst. 1899, Vol. I.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 376.
3) Chem.-Ztg. 15, S. 521.
4) Chem. News 54, p. 290.

J. Hardy[1]) die Umsetzung sämtlichen Schwefels auch bei Gegenwart von Kupfer nachgewiesen.

Nach H. Rocholl[2]) wird der Schwefelgehalt von gewöhnlichem Roheisen und Bessemereisen durch Säuren fast vollständig in H_2S übergeführt, während bei *Cu*-haltigem Eisen um so mehr Schwefel im Rückstande verbleibt, je mehr Kupfer die Probe enthält.

Nach Turner[3]) wird der Schwefel in Schwefelsiliciumeisen durch Behandlung mit HCl nur zum Teil in H_2S verwandelt, während der Rest von der graphitischen Masse, die durch HCl nicht angegriffen wird, zurückgehalten wird. Er vermutet, dass der Schwefel im Roheisen in zwei Modifikationen auftrete.

L. Schneider[4]) fand, dass der Lösungsrückstand keinen Schwefel enthält, wenn man nur genügende Mengen Salzsäure zur Auflösung verwendet und nach beendeter Gasentwickelung $^1/_2$ Stunde lang kocht. Auch C. Reinhardt[5]) fand bei Anwendung von Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht im Rückstande nie wägbare Spuren von Schwefel.

Nach L. L. de Koninck[6]) verbleibt beim Behandeln mit verdünnten Säuren ein Teil des Schwefels als organische Verbindung im Rückstande; auch entweicht (W. Schulte, Phillips) ein Teil des Schwefels nicht als Schwefelwasserstoff, sondern als $(CH_3)_2S$.

Nach A. Carnot und Goutal[7]) tritt der Schwefel bei Gegenwart von Mangan als MnS auf; wahrscheinlich kommt aber auch FeS (und vielleicht Schwefelkupfer) vor.

D. Chrom.

Dieses Element tritt im Eisen in zwei typischen Formen auf: α) in der Hauptmasse des Eisens verteilt (gelöst) und daher beim Behandeln mit Säuren leicht löslich, und β) in nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, die von Säuren nur sehr schwierig angegriffen werden. Diese Krystallnadeln stellen Eisenchromcarbide

---

1) Chem. News **58**, p. 41.
2) Chem. News **46**, p. 236.
3) Journ. Iron Steel Inst. 1888, Vol. I.
4) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1898, Nr. 29.
5) Stahl u. Eisen 1890, S. 430.
6) L. c.
7) Compt. Rend. **125**, p. 221.

dar, deren Zusammensetzung je nach dem Chromgehalte verschieden ist. Bisher wurden festgestellt:

in 50proz. Ferrochrom: $Cr_3 Fe C_2$ (H. Behrens und van Linge; H. v. Jüptner);

in Chromstahl mit circa 13 % Chrom: $Cr_2 Fe_7 C_3$ (H. Behrens und van Linge).

A. Carnot und Goutal[1]) haben Ferrochrom von folgender Zusammensetzung untersucht:

	I %	II %
Eisen	32,6	32,2
Chrom	57,6	59,1
Kohlenstoff	9,9	9,1

Sie behandelten dasselbe zwei Tage lang bei 60° C. mit reiner Salzsäure. Der unlösliche Rückstand wurde mit einer Lösung von Cadmium- und Wolfram-Borat behandelt und dann durch Aufschliessen mit saurem Kaliumsulfat in Lösung gebracht. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Fe_3 Cr_9 C_7$. Diese Formel lässt sich auch schreiben $Fe_3 C . 3 Cr_3 C_2$. Nun ist $Fe_3 C$ Cementit, $Cr_3 C_2$ aber das von H. Moissan im elektrischen Ofen erhaltene Chromcarbid. Hiernach hätten wir es entweder mit einer bestimmten Verbindung oder mit einer Mischung dieser beiden Carbide zu thun.

In Chromstahl mit 2 % respektive 0,57 % Chrom fanden sie ein Carbid von der Zusammensetzung $3 Fe_3 C . Cr_2 C_3$. Es würde scheinen, als ob die Carbide von Eisen und Chrom Doppelcarbide verschiedener Zusammensetzung zu bilden vermöchten. Jene des Ferrochrom enthielten dann drei Moleküle Chromcarbid auf ein Molekül Eisencarbid, jene des chromarmen Chromstahles hingegen drei Moleküle Eisencarbid auf ein Molekül Chromcarbid.

E. Wolfram

kommt als $Fe_2 W$ (Behrens und van Linge) oder $Fe_5 W$ (Carnot und Goutal) zur Ausscheidung.

F. Molybdän

ist (nach Carnot und Goutal) in Eisenlegierungen als $Fe_3 Mo_2$ ausgeschieden.

1) Compt. Rend. Vol. **126**, p. 1240—1245.

G. Nickel, Kupfer, Titan

und überschüssiges Mangan scheinen (nach A. Carnot und Goutal) als solche im Eisen gelöst vorzukommen, und daher beim Lösen des Metalles auch als Elemente zur Abscheidung zu gelangen.

H. Sauerstoff

kommt natürlich im Eisen nur als chemische Verbindung vor, und zwar scheint derselbe hauptsächlich als *MnO* und *FeO* aufzutreten. Doch kann unter gewissen Umständen auch SiO_2 als Ausscheidung auftreten.

Das mikroskopische Auftreten, sowie die Erscheinungen der Recalescenzkurven deuten darauf hin, dass die Oxyde sowohl, als die Sulfide erst im festen Metall, und zwar bei unter 900° C. liegenden Temperaturen, zur Abscheidung gelangen.

Nach Carnot und Goutal[1]) scheint der Bindungszustand von *S* und *P* in manganhaltigem Stahle durch das Härten nicht geändert zu werden. Arsen scheint in Stahl nach langsamer Abkühlung ungebunden aufzutreten, während gehärteter Stahl wahrscheinlich Fe_2As enthält.

Zehntes Kapitel.

Gase.

Flüssiges Eisen kann, ebenso wie alle anderen Flüssigkeiten, Gase absorbieren, ja einzelne dieser Gase können auch im festen Metalle noch absorbiert zurückgehalten werden. Für diese absorbierten Gase gelten natürlich auch die allgemeinen Absorptionsgesetze:

1. Gase lösen sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional (Henrys Absorptionsgesetz, 1803).
2. Für alle Gase oder Dämpfe, welche sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen, d. h. dem Henry'schen Absorptionsgesetze Folge leisten, ist der osmotische Druck dem entsprechenden Gasdrucke gleich (van't Hoff).
3. Aus einem Gasgemische löst sich jedes Gas seinem Partialdrucke entsprechend auf (Dalton 1807), d. h. von mehreren

1) Compt. Rend. 9. Juli 1900.

gelösten Gasen übt jedes einen ebenso grossen osmotischen Druck aus, als ob es allein zugegen wäre.

Alle diese Gesetze gelten natürlich nur so lange, als die Gase bei der Absorption keine chemische Veränderung erleiden, d. h. so lange die Moleküle derselben im freien und im absorbierten Zustande dieselbe Zusammensetzung und Grösse besitzen. Anderen Falles treten Ausnahmen ein, und gerade derartige Abweichungen von den Absorptionsgesetzen liefern den Hinweis, dass die Gase bei der Absorption chemische Zustandsänderungen erleiden.

Betrachten wir nun die in den Eisenlegierungen vorkommenden Gase, so finden wir, dass dieselben aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff (Argon), Kohlensäure und geringen Mengen Sauerstoff bestehen, wie folgende Analysen der in Blasenräumen eingeschlossenen Gase zeigen:

Material	Art der Gewinnung	Gasmenge	Gaszusammensetzung				Beobachter
			CO_2	CO	H_2	N_2	
		cm³	cm³	cm³	cm³	cm³	
Spiegeleisen	Glühen von 500 g Metall im luftleeren Raume bei 800° C.	29,5	0,0	0,0	27,0	2,5	Troost und Hautefeuille
Holzkohlenroheisen . .		16,7	0,6	2,8	12,3	1,0	
Geschmiedeter Gussstahl		2,20	0,05	1,40	0,50	0,25	
Weiches Schmiedeeisen (Schweisseisen) . .		18,5	2,2	10,8	4,4	1,1	
Gussstahl	500 g Metall wurden erst im Wasserstoffstrome, dann im Vacuum bei 800° C. geglüht.	46,6	0,0	1,0	44,0	1,5	
Holzkohlenroheisen . .		7,8	0,0	0,9	6,4	0,5	
Weiches Schmiedeeisen		13,9	0,0	0,6	10,0	3,3	
Gussstahl	Dasselbe, erst im Kohlenoxyd, dann im Vacuum geglüht.	16,9	—	14,7	1,5	0,7	
Holzkohlenroheisen . .		3,2	—	2,0	0,8	0,4	
Weiches Schmiedeeisen		14,0	—	13,7	0,2	0,1	
Roheisensorten.		%	%	%	%	%	
Solvay I. ohne Blasen .	Anbohren unter Wasser	3,5	—	3,9	52,1	44,0	Fr. C. G. Müller
Georgs-Marienhütte) .		10,0	—	2,8	62,2	35,5	
Bochum (direkt vom Hochofen)		20,0	Versuch verunglückt				
Roheisen vom Cupolofen (ohne Blasen) .		15,0	—	4,3	86,5	9,2	
Roheisen vom Cupolofen (ohne Blasen) .		35,0	—	2,5	83,3	14,2	
Roheisen vom Konverter nach schnellem Auf- und Niederkippen .		28,0	—	4,1	81,1	14,8	

Material	Art der Gewinnung	Gasmenge	Gaszusammensetzung CO_2	CO	H_2	N_2	Beobachter
Stahl- und Eisensorten.		%	%	%	%	%	
Bessemermetall, v. Spiegeleisenzusatz, blasig	Anbohren unter Wasser	60,0	—	0,7	88,8	10,5	Fr. C. G. Müller
Bessemermetall, vor Spiegeleisenzusatz, sehr blasig		44,0	—	1,3	80,0	17,9	
Bessemerflusseisen, ziemlich blasenfrei (Westfalen)		16,5	—	0,0	68,0	30,5	
Bessemer Schienenstahl		48,0	—	0,0	90,0	9,7	
" "		45,0	—	0,0	77,0	23,0	
" "		29,0	—	0,0	76,7	26,3	
Schienenstahl v. Prävali		51,0	—	0,9	78,1	20,7	
Blasiger Schienenstahl, ausgeschmiedet . .		7,3	—	0,0	54,9	45,5	
Bessemer Federstahl, beim Giessen schäumend, mit wenigen und kleinen Blasen .		21,0	—	0,0	81,9	18,1	
Martinmetall v. Bochum vor Zusatz des Spiegeleisens		25,0	—	2,2	67,0	30,8	
Dichter Stahl v. Bochum, nicht geschmiedet .		17,0	—	1,4	92,4	5,9	
Dichter Stahl v. Bochum, geschmiedet . . .		5,5	—	1,3	72,4	25,3	
Weicher Thomasstahl mit 2,5 % Zusatz von 35 proz. Ferromangan; unruhig, spratzend, mässig steigend, mit vielen Radialporen .		36	—	0,6	85,4	14,3	
Basisches Metall ohne Zusatz; in der Pfanne und Coquille ruhig, wenig spratzend, langsam steigend, mit wenig Radialporen .		20	—	0,0	64,5	35,4	
Thomasstahl mit 5 % Zusatz von 14 proz. Silicid und 2,5 % Zusatz von 70 proz. Ferromangan; Stahl ruhig steigend, Block mässig porös		22	—	0,4	86,4	12,7	
Thomasstahl mit 5 % Zusatz von 14 proz. Silicid; Stahl ruhig steigend, Block wenig Poren		6,0	—	0,0	54,7	45,3	

Material	Art der Gewinnung	Gasmenge	Gaszusammensetzung				Beobachter
			CO_2	CO	H_2	N_2	
		%	%	%	%	%	
Dichter Stahl	Mit scharfem Bohrer	21	—	1,6	67.1	33,3	Stead
„ „	„ stumpfem „	1100	—	0,0	88,7	10,3	
Graues Roheisen . . .	Mit scharfem Bohrer	75	—	?	52,5	44,9	
„ „ . . .	„ stumpfem „	600	—	?	54,5	45,5	

Zyromski erhielt beim Ausglühen von verschiedenen Stahlstäben in einem Porzellanrohre folgende Gasmengen:

Nr.	Material	Gewicht des Probestabes g	Volum der Gase bei 15° und 750 mm in cm^3	Prozentische Zusammensetzung		
				H_2	CO	N_2
1	Flusseisen vom Martinofen, Block von 240 × 225 mm	24,242	16,00	58,4	5,6	36,0
2	Flusseisen vom Martinofen, Block von 200 × 195 mm	23,650	18,55	60,9	5,9	33,2
3	Flusseisen vom Martinofen, Block von 165 × 165 mm	24,450	16,95	52,5	13,5	33,9
4	Flusseisen vom Martinofen, Block von 70 × 70 mm	24,432	16,80	56,8	6,8	36,4
5	Gepuddeltes Feinkorneisen; wieder erhitzt, Lappenstab	24,353	16,15	27,8	40,3	31.8
6	Gepuddeltes Feinkorneisen; nicht wieder erhitzt, Knüppel . . .	23,995	14,10	15,6	45,3	39,0
7	Wie Nr. 5	24,851	16,55	30,8	45,4	23,8
8	Wie Nr. 6	23,453	15,25	22,3	45.5	32,1

Müllers Untersuchungen über die während oder kurz nach dem Füllen der Coquille entweichenden Gase gaben (nach Dürres übersichtlicher Zusammenstellung) folgende Resultate:

Material	Zusammensetzung des Materiales					Gaszusammensetzung					Anmerkung
	geb. C %	Graphit %	Si %	P %	Mn %	CO %	H_2 %	N_2 %	CO_2 %	O_2 %	
A. Roheisen.											
1. Graues Bessemerroheisen; reichlich Gasentwickelung; Block dicht, feinkörnig, grau, mit 1 mm starker weisser Kruste	0,584	3,104	1,68	—	1,93	36,1	55,8	3,6	3,7	0,8	Die ziemliche Übereinstimmung ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass alle Eisensorten in gleicher Ofenatmosphäre geschmolzen wurden. (gilt für 1–3)
Nach Umrechnung des Sauerstoffes auf Luft, Abzug des entsprechenden Stickstoffes und nochmaliger Rechnung auf 100	—	—	—	—	—	37,3	58,3	0,5	3,9	—	
2. Spiegeleisen; reichliche Gasentwickelung; Block dicht, blättrig, krystallinisch	4,18	—	0,253	—	7,37	48,1	48,9	2,0	1,2	0,4	
Korrektur, wie oben	—	—	—	—	—	48,7	49,5	0,5	1,5	—	
3. Thomaseisen; geringere Gasentwickelung als bei 1 und 2; Block blasenfrei, strahlig . . .	3,09	—	0,203	3,025	0,736	37,1	43,7	14,2	3,3	1,2	
Korrektur, wie oben	—	—	—	—	—	39,6	46,8	10,0	3,8	—	
B. Bessemerprodukte.											
4. Schienenstahl; dicht, aus heiss eingeschmolzenem Satz mit mässigem Si- und Mn-Gehalt erblasen	0,23 0,28	— —	0,15 0,26	0,06 0,08	0,5 0,06	35,5	45,3	11,3	7,0	1,0	
Korrigiert	—	—	—	—	—	37,3	47,3	7,9	7,5	—	

5. Federstahl; dicht (von oben gegossen)						24,1	35,1	29,3	5,9	5,6	
Korrigiert						34,0	49,5	8,6	7,9	—	
6. Derselbe (von unten gegossen)	0,48	—	0,15	0,06	0,8	41,7	19,1	37,9	0,4	0,7	
Korrigiert	0,53	—	0,25	0,08	0,9	43,2	19,7	36,7	0,4	—	
7. Derselbe (ohne weitere Angaben)						—	—	—	—	—	
Korrigiert						45,9	41,4	9,9	2,8	—	
8. Schienenstahl; dicht, erste Coquille (korrigiert)	vermutlich wie 4					38,7	51,3	7,2	2,8	—	
Nach 17 Minuten, letzte Coquille (korrigiert)	—	—	—	—	—	43,4	46,9	6,6	3,1	—	
9. Federstahl; dicht, erste Coquille (korrigiert)	vermutlich wie 5—7					48,2	44,5	2,5	4,8	-	
Nach 21 Minuten, letzte Coquille (korrigiert)	—	—	—	—	—	42,5	36,5	17,1	3,7	—	
10. Schienenstahl; steigend	?	?	?	?	?	33,0	47,4	10,0	7,6	2,0	Die mittlere Gaszusammensetzung ist von der der Roheisengase wenig abweichend.
Korrigiert	—	—	—	—	—	38,4	51,0	2,2	8,4	—	
11. Derselbe; stärker steigend	?	?	?	?	?	30,2	37,5	23,8	7,4	0,8	
Korrigiert	—	—	—	—	—	31,5	39,2	21,6	7,7	-	
12. Derselbe; sehr stark steigend und sehr unruhig	?	?	?	?	?	68,6	19,8	9,0	2,0	0,8	
Korrigiert	—	—	—	—	-	70,7	20,7	6,5	2,1	—	
13. Bessemerstahl; vollkommen entkohlt und rotbrüchig, vor dem Spiegeleisenzusatz. Steigen und lebhafte Gasentwickelung, Wurmröhrenzone und einzelne Blasen in der Mitte; erste Gasprobe	?	?	?	?	?	15,6	45,4	33,7	1,8	3,2	Starkes Zurücktreten des CO und Vermehrung des N
Korrigiert	—	—	—	—	—	18,6	54,2	24,9	2,3	—	
14. Dasselbe; zweite Gasprobe	?	?	?	?	?	17,5	61,1	29,1	2,2	0,8	
Korrigiert	—	—	—	—	—	18,1	52,9	26,8	2,2	—	
15. Martinmetall; vollkommen entkohlt, als Vergleich, erste Gasprobe	?	?	?	?	?	36,5	26,7	30,5	1,3	4,7	Gegen entkohltes Bessemermetall ist mehr CO und weniger N und H, was durch die das Bad abschliessende Schlackendecke erklärt wird
Korrigiert	—	—	—	—	—	48,0	35,1	15,4	1,5	—	
16. Dasselbe; zweite Gasprobe	?	?	?	?	?	39,0	36,9	17,8	2,9	3,0	
Korrigiert	—	—	—	—	—	46,0	43,6	6,9	3,4	—	

Material	Zusammensetzung des Materiales					Gaszusammensetzung					Anmerkung
	geb. C %	Graphit %	Si %	P %	Mn %	CO %	H_2 %	N_2 %	CO_2 %	O_2 %	
C. Thomasprodukte.											
17—22. Thomasmetall; weich, mit Ferromangan von 95 % hergestellt, ohne starke Spiegelreaktion, desgleichen Ferromanganreaktion, heftige Gasentwickelung in den Pfannen und den Formen; Giessen von unten	0,05 – 0,10	—	Spur	0,05 – 0,10	0,45 – 0,55	—	—	—	—	—	
Durchschnitt der korrigierten Analysen	—	—	—	—	—	65,0	5,0	30,0	—	—	
23. Schienenstahl; mit Zusatz von 8 % geschmolzenem Spiegeleisen hergestellt; starke Spiegelreaktion	0,25	—	Spur	0,05 – 0,10	0,45 – 0,55	67,2	15,8	12,0	4,7	0,3	
Korrigiert	—	—	—	—	—	68,0	16,2	11,0	4,8	—	
24. Dasselbe; mit Zusatz von 10 % Spiegeleisen, starker Spiegelflamme, unruhiges Produkt, rasches Steigen, Gas von oben vom vierten Block; Analyse korrigiert	?	?	?	?	?	56,5	33,0	8,6	1,9	—	
25. Derselbe Versuch; Gas von oben vom letzten Block (nach 9 Min.); Analyse korrigiert	?	?	?	?	?	62,0	34,2	1,0	2,8	—	
26. Flusseisen; Gas von unten, Proberöhrchen entfernt, sobald die Coquille voll war	—	—	—	—	—	77,9	5,7	14,7	1,7	—	Abnahme des CO, Zunahme des $H + N$ deutlich konstatiert.
Gas von oben mittels Sanddecke, erst beim Steifwerden des Stahles gefüllt, aus derselben Coquille	—		—	—	—	62,6	12,6	23,2	1,6	—	

27. **Schienenstahl**, ebenso behandelt, erste Gasprobe	—	—	—	—	—	81,7	8,2	9,5	0,6	—	
Zweite Gasprobe	—	—	—	—	—	54,1	38,6	3,5	3,8	—	
28. **Flusseisen**; wenig gashaltig, vollständig entkohlt und vor dem Zusatze von Desoxydationsmitteln	—	—	—	—	—	8,0	71,7	18,0	2,0	0,0	
Korrigierte Analyse	—	—	—	—	—	8,8	71,9	18,1	2,0	—	
29. **Flusseisen**; gasreich, vollständig entkohlt, erste Gasprobe	—	—	—	—	—	19,3	30,7	41,7	2,1	5,8	Analoges Verhalten, wie bei dem saueren Metall.
Korrigiert	—	—	—	—	—	27,3	43,5	26,2	3,0	—	
Zweite Gasprobe	—	—	—	—	—	29,2	32,0	32,0	3,4	3,3	
Korrigiert	—	—	—	—	—	35,0	38,4	22,5	4,1	—	
30. **Flusseisen**; mit 5 % Silicid von 14 % und 2,5 % Ferromangan von 70 % dargestellt; Stahl ruhig steigend, mässig porös (siehe die erste Tabelle, vorletzte Probe); Gasprobe aus kleiner Coquille zu Anfang der Giessens	—	—	—	—	—	58,3	17,0	19,9	1,9	1,8	
Korrigiert	—	—	—	—	—	64,6	18,9	14,4	2,1	—	
Gasprobe aus grösserer Coquille zu Ende des Giessens	—	—	—	—	—	36,2	34,1	22,7	3,0	3,7	
Korrigiert	—	—	—	—	—	44,1	41,6	10,6	3,7	—	
31. **Flusseisen**; mit 5 % desselben Silicides und 2 % Ferromangan, rotwarm in der Pfanne zugesetzt; keine Reaktion, Stahl ruhig; später Steigen und Bildung einer Porenzone: Vor Zusatz	0,002	—	0,002	0,078	0,083	—	—	—	—	—	
Nach „	0,115	—	0,162	0,097	0,944	—	—	—	—	—	
(rechnungsmässig)	0,14	-	0,53	—	1,25	—	—	—	—	—	
Gas aus einer Coquille	—	—	—	—	—	34,7	58,0	4,1	3,2	—	Bemerkenswert ist der geringe N-Gehalt.[1]
Gas aus einer anderen Coquille	—	—	—	—	—	30,8	65,8	1,9	1,5	—	

1) Derselbe wurde wahrscheinlich durch gebildetes CO ausgetrieben.

Aus seinen Untersuchungen zieht Fr. C. G. Müller folgende Schlüsse:

1. Im flüssigen Stahl und Flusseisen ist ein aus CO, H_2, N_2, CO_2 und geringen Mengen freiem O_2 bestehendes, in seiner Zusammensetzung jedenfalls wechselndes Gasgemisch gelöst und teilweise gebunden (legiert).
2. beim fortschreitenden Abkühlen entweicht ein Gemisch aus denselben Gasen, in welchen neben Wasserstoff und Stickstoff hauptsächlich Kohlenoxyd sich bemerklich macht, obwohl dasselbe nach Natur und Behandlung des Eisens innerhalb bestimmter Grenzen schwankt;
3. Im erstarrten Metalle bleibt ein Gasgemenge eingeschlossen, welches durch Anbohren entweicht, und in welchem hauptsächlich Wasserstoff und Stickstoff sich vorfinden, während Kohlenoxyd stark zurücktritt.
4. im zerkleinerten Metalle können durch Glühen im Vacuum noch minimale, als gebunden anzusehende Reste der elementaren Gase entfernt und bestimmt werden.

Vergleichen wir das Verhalten der im Eisen absorbierten Gase mit dem bekannten von Gaslösungen in Wasser und ähnlichen Flüssigkeiten, so finden wir, dass sich anscheinend Kohlenoxyd, Kohlensäure und (wenigsten teilweise) auch Stickstoff den Gasgesetzen fügen. Sie werden auch ziemlich leicht aus ihren Lösungen in Eisen durch andere Gase ausgetrieben und (nach den oben angeführten Untersuchungen von Troost und Hautefeuille) scheint es auch, dass mindestens Kohlenoxyd in um so grösseren Mengen gelöst zu werden vermag, je weniger fremde Stoffe das Eisen enthält.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt jedoch der Wasserstoff, der ja, wie schon erwähnt, im festen Eisen (wenn man von den in den Blasenräumen eingeschlossenen Gasen absieht) fast allein vorhanden ist.

So fand Ledebur den Rückhalt des festen Metalles an Wasserstoff (mit möglichstem Ausschlusse der Gasblasen) durch Verbrennung der sehr fein verteilten Proben in trockenem Sauerstoff wie folgt:

Ferromangan mit 70 % *Mn*	0,0028	Gew.-Proz.
Ferrosilicium mit 11,29 % *Si*, 2,08 % *Mn* und 1,59 % *C* .	0,0028	„
Martineisen (gegossen) mit 0,10 % *C*, 0,14 % *Si* und wenig *Mn*	0,0017	„

Graham fand schon 1866, dass Wasserstoff nicht allein durch eine rotglühende Eisenröhre zu diffundieren vermöge, sondern dass Eisen auch — wenn es im Wasserstoffgase von der Rotglut an erkalte — 0,46 seines Volums an diesem Gase occludiert enthalte.[1]) Später erhielt Cailletet[2]) durch Elektrolyse einer mit Ammoniak neutralisierten Eisenchloridlösung glänzende Eisenkrystalle, welche so hart waren, dass sie Glas ritzten und 0,028 % Wasserstoff enthielten. Johnson,[3]) Hughes,[4]) Baedeker[5]) und Ledebur[6]) haben nachgewiesen, dass Eisen, wenn es von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure angegriffen wird, Wasserstoff absorbiert. Der Verfasser hatte Gelegenheit zu beobachten, dass hierbei der Wasserstoff durch Eisenblech hindurch diffundieren und unganze Stellen zu grossen Blasen auftreiben kann. Das Gas ist in diesen Blasen unter bedeutendem Drucke enthalten.

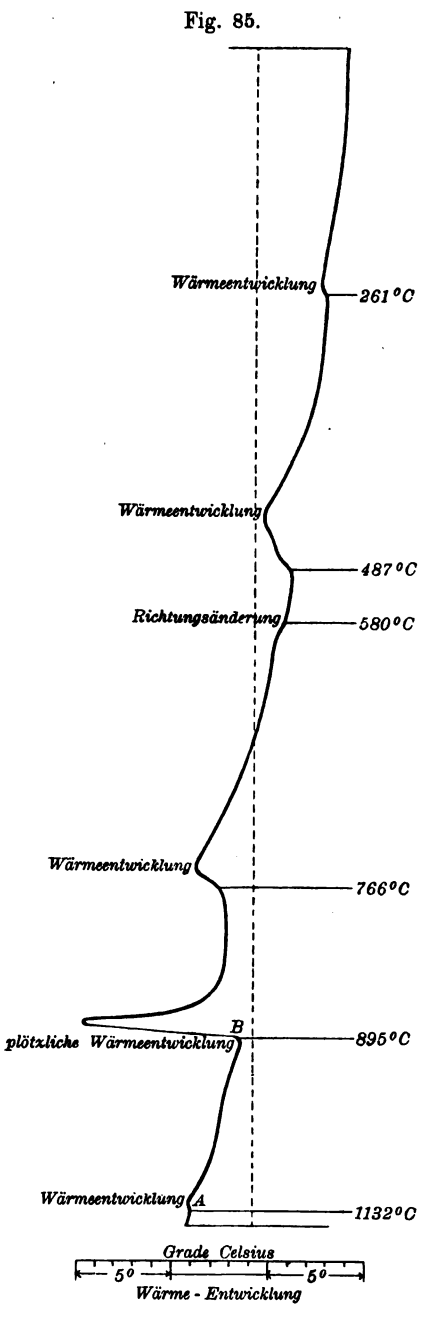
Roberts-Austen fand, dass die elektrolytische Fällung das Eisen nicht immer in der harten, Glas ritzenden Form liefert. Nach demselben besitzt elektrolytisch gefälltes Eisen eine Bruchfestigkeit von 2,7 t per 1 Quadratzoll engl., steigt aber nach dem Ausglühen bei 800° C. auf $15^1/_2$ t.

Die früher angeführten Analysen der occludierten Gase zeigen, dass Bessemerstahl, obwohl im Konverter gewaltige Ströme von Luft mit verhältnismässig wenig Wasserdampf das geschmolzene Metall durchströmten, im festen Zustande weit mehr Wasserstoff als Stickstoff oder Kohlenoxyd zurückhält.

Von besonderem Interesse sind die neuesten Untersuchungen von Roberts-Austen.[7]) Er stellte sich durch galvanische Fällung aus einer sorgfältig bereiteten chemisch reinen Lösung von Eisenchlorid ein 5 g schweres Stückchen reinen Eisens dar, dessen Härte etwas grösser als die von Flussspath war, und das — in Wasser auf 70° C. erwärmt — Wasserstoff entwickelte. Die Entwickelung hörte nach einigen Stunden auf. Das Eisen wurde in eine Porzellanröhre gebracht, diese mittels einer Quecksilberluft-

1) Graham, Collectet Works, p. 279.
2) Compt. Rend. **80**, p. 319.
3) Proc. Roy. Soc. **23**, 1875, p. 168.
4) Journ. Soc. Telegraph Eng. 1880, p. 163.
5) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1888, S. 186.
6) Stahl u. Eisen 1887, S. 681; 1889, S. 745.
7) Tifet Report to the Alloys Research Committee, Inst. Mech. Eng. 1899.

Fig. 85.



pumpe evacuiert und erhitzt. Hierbei entwickelte sich noch weiterer Wasserstoff. Wenn diese Gasentwickelung auch nie ganz aufhörte, so war sie doch, als die Temperatur von 1300° C. erreicht war, sehr schwach geworden.

Fig. 85 giebt die Kühlungskurve dieses Metalles nach viermaliger Erhitzung und zeigt, dass dieselbe wenigstens drei, bisher nicht beobachtete kritische Punkte enthält. Die Koordinaten sind, wie gewöhnlich, Zeit und Temperatur; aber letztere stellt nicht die wirkliche Temperatur des Metalles, sondern in grossem Massstabe die Wärmeentwickelungen bei den unterhalb angegebenen Temperaturen dar.

Die auftretenden kritischen Punkte sind folgende: Der Punkt A bei 1130° C., der schon früher von Dr. E. J. Ball beobachtet wurde; ferner B, entsprechend dem gewöhnlichen Punkte Ar_3 von Osmond, bei 895° C. Im Verlaufe der weiteren Abkühlung tritt bei 770° C. der Punkt Ar_2 auf. Ar_1 fehlt. Hingegen tritt zwischen 550° und 600° C. abermals eine Wärmeentwickelung auf. Es ist schwer,

die genaue Lage dieses Punktes zu bestimmen, da sie bei wiederholten Kühlungsversuchen etwas zu variieren scheint. Der nächste kritische Punkt ist von ausserordentlichem Interesse. Er tritt zwischen 450° und 500° C. auf, und scheint mit der Zurückhaltung von Wasserstoff durch Eisen — selbst wenn es auf 1300° C. erhitzt worden war — zusammen zu hängen. Endlich erscheint noch bei 270° C. (also 400° unter der Rotglut) ein kritischer Punkt.

Diese Untersuchungen setzen die Beziehungen zwischen Eisen und Wasserstoff in ein neues Licht. Die beiden untersten der angeführten kritischen Punkte treten selbst dann auf, wenn das elektrolytisch gefällte Eisen im Vacuum dreimal hintereinander auf 1300° C. erhitzt worden war; nach öfterer Wiederholung der Erhitzung des Metalles im Vacuum werden sie jedoch so unbedeutend, dass es schwierig ist, dieselben mit Sicherheit zu identifizieren. Es scheint daher keinem Zweifel zu unterliegen, dass sie durch die Gegenwart von occludiertem Wasserstoff bedingt sind. Der obere dieser Punkte dürfte der Abscheidung eines Eisenhydrides aus der festen Lösung, der untere, bei 270° C., aber dem zugehörigen eutektischen Gemenge entsprechen.

Es ist bemerkenswert, dass die Grösse der Wärmeentwickelung des elektrolytisch gefällten Eisens bei allen kritischen Punkten mit Ausnahme des niederst gelegenen sich bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen desselben im Vacuum verringert, aber durch neuerliche Sättigung mit Wasserstoff (indem man das Eisen als negative Elektrode zur Zerlegung von angesäuertem Wasser benutzt) wieder herstellen lässt. Diese Resultate, welche darauf hinweisen, dass die molecularen Zustandsänderungen des Eisens von der Gegenwart geringer Mengen von Wasserstoff abhängen oder doch beeinflusst werden, erfordern noch weitere sorgfältige Studien. Weitere noch nicht abgeschlossene Untersuchungen Austen's zeigen, dass die Beziehungen zwischen Wasserstoff und Eisen viel kompliziertere sind, als man erwartete.

Es muss hier auch auf die beachtenswerte Thatsache hingewiesen werden, dass gerade die vierwertigen Metalle der VIII. Mendelejeff'schen Gruppe (Eisen, Kobalt, Nickel; Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium, Iridium, Platin) ein besonderes Vereinigungsstreben mit Wasserstoff besitzen.

Auch Stickstoff wird von festem Eisen in geringen Mengen mit grosser Kraft zurückgehalten, doch sind die hierüber vorliegenden Untersuchungen noch zu wenig vollständig, und der Einfluss des Stickstoffes auf die Eigenschaften des Metalles ist ein so unbedeutender, dass dieser Hinweis genügen dürfte. Auch die Thatsache, dass Eisen mit Kohlenoxyd eine bestimmte chemische Verbindung eingeht, die leicht flüchtig ist, soll hier nur berührt werden.

Viertes Buch.

Chemische Zusammensetzung der Schlacke.

Erstes Kapitel.

Allgemeines.

Die Wechselwirkungen zwischen Schlacke und Metall bilden einen der wichtigsten Faktoren bei den meisten hüttenmännischen Prozessen. Wir werden später Gelegenheit haben, hierauf näher einzugehen, müssen aber hier schon die chemische Constitution der Schlacken behandeln, um später hieran anknüpfen zu können.

A. Ledebur war der erste, welcher die Schlacken nicht als komplizierte chemische Verbindungen, sondern als Lösungen auffasste. Er sagt darüber: [1])

„Alle Bestandteile der Schlacken, insbesonders die erwähnten Oxyde, [2]) aus denen die Schlacke im wesentlichen besteht, treten in ausserordentlich wechselnden gegenseitigen Gewichtsverhältnissen und ohne Rücksicht auf stöchiometrische Verhältniszahlen neben einander auf. Hieraus folgt zunächst, dass eine Schlacke nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung (z. B. einem Silikate von bestimmter Formel) zu bestehen braucht, sondern als eine erstarrte Lösung verschiedener chemischer Verbindungen ineinander zu betrachten ist. Dass diese Verbindungen der Hauptsache nach Sauerstoffverbindungen der Metalle und Metalloide seien, wurde bereits erwähnt."

1) Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., I, S. 175.
2) Oxyde von Metallen, Silicium, Phosphor u. s. w.

Und weiter sagt er:[1])

„Borax und Phosphorsalz dienen im geschmolzenen Zustande als vortreffliche Lösungsmittel für Oxyde der mannigfachsten Art, und erstarren mit ihnen zu gleichmässig zusammengesetzten „Gläsern"; gleichviel, wie gross das gegenseitige Gewichtsverhältnis ist. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass, wenn Kieselsäure oder Phosphorsäure mit Kalkerde, Magnesia, Eisenoxydul oder anderen Körpern in hoher Temperatur sich vereinigen, hier nicht eine einfache Lösung der Körper ineinander möglich sei, sondern durchaus engere Verbindungen sich bilden müssen."

„Dass jedoch innerhalb einer Lösung und demnach auch innerhalb einer flüssigen Schlacke bestimmte chemische Verbindungen entstehen können, ist nicht zweifelhaft. Deutlich erkennbar treten uns freilich diese Verbindungen erst bei oder nach dem Erstarren entgegen." . . . .

Wie richtig diese Ansichten Ledeburs sind, wird sich in folgendem zeigen.

Um über die chemische Constitution der Schlacken uns besser orientieren zu können, wollen wir sie in folgende drei Gruppen teilen:

I. Silicatschlacken, welche aus Metalloxyden und Kieselsäure bestehen;

II. Phosphatschlacken, aus Metalloxyden und Phosphorsäure bestehend. Sie kommen nur mit Silicat- und Oxydschlacken gemengt vor;

III. Oxydschlacken, welche nur Metalloxyde enthalten. Auch sie kommen in praxi nicht rein vor.

Zweites Kapitel.

Silicatschlacken.

Bevor wir an die Besprechung der Silicatschlacken gehen, wollen wir die verschiedenen existierenden Kieselsäurehydrate kennen lernen.

Von den überhaupt möglichen Kieselsäurehydraten sind nur die Ortho- ($H_4\,Si\,O_4$) und die Meta-Kieselsäure ($H_2\,Si\,O_3$)

1) L. c. p. 176.

im freien Zustande bekannt. Zahlreiche andere Pyro- oder Poly-Kieselsäuren entstehen durch Wasserabspaltung aus den vorigen (z. B. die Di-Kieselsäure, $H_2 Si_2 O_5$, und die Tri-Kieselsäure, $H_4 Si_3 O_8$); sie sind in freiem Zustande nicht bekannt, doch kommen von vielen die entsprechenden Silicate als Mineralien vor.

Die nachstehende Zusammenstellung (hauptsächlich nach Weltzien) wird eine Übersicht über alle möglichen Kieselsäuren erleichtern.

Name	Mono-	Di-	Tri-	Poly-
	Kieselsäuren			
2 basische oder Meta- Kieselsäure	$H_2 Si O_3$	$H_2 Si_2 O_5$	$H_2 Si_3 O_7$	$\mathbf{H_2 Si_m O_{2m+1}}$
4 " " Ortho- Kieselsäure	$H_4 Si O_4$	$H_4 Si_2 O_6$	$H_4 Si_3 O_8$	$\mathbf{H_4 Si_m O_{2m+2}}$
6 " . . . . . Kieselsäure	$H_6 Si O_5$	$H_6 Si_2 O_7$	$H_6 Si_3 O_9$	$\mathbf{H_6 Si_m O_{2m+3}}$
8 " . . . . . Kieselsäure	$H_8 Si O_6$	$H_8 Si_2 O_8$ [1]	$H_8 Si_3 O_{10}$	$\mathbf{H_8 Si_m O_{2m+4}}$
10 " . . . . . Kieselsäure	$H_{10} Si O_7$	$H_{10} Si_2 O_9$	$H_{10} Si_3 O_{11}$	$\mathbf{H_{10} Si_m O_{2m+5}}$
12 " . . . . . Kieselsäure	$H_{12} Si O_8$	$H_{12} Si_2 O_{10}$	$H_{12} Si_3 O_{12}$ [2]	$\mathbf{H_{12} Si_m O_{2m+6}}$
2n " . . . . . Kieselsäure	$\mathbf{H_{2n} Si O_{n+2}}$	$\mathbf{H_{2n} Si_2 O_{n+4}}$	$\mathbf{H_{2n} Si_3 O_{n+6}}$	$\mathbf{H_{2n} Si_m O_{2m+n}}$

Die in der Tabelle mit fettem Druck gegebene Formel ist die allgemeine Formel der Kieselsäure, die jedoch nur dann einen reellen Wert hat, wenn sowohl n als m grösser als Null sind. Es ist selbstverständlich, dass bei den Kieselsäuren auch Isomerien denkbar sind, z. B.

$$\begin{array}{c} \quad\quad O \\ \quad\quad \| \\ H-O-Si \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad > O \\ H-O-Si \diagup \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} Si-O-H \\ \diagup \; | \; \diagdown \\ O \quad O \quad O \\ \diagdown \; | \; \diagup \\ Si-O-H \end{array}$$

und ebenso, dass einzelne derselben auch bloss eine Mehrheit von Molekülen einfacherer Kieselsäurehydrate vorstellen können. Dieser letztere Fall kann dann eintreten, wenn die Formel einer Poly-

1) Unmöglich, denn es ist nur $2 (H_4 Si O_4)$.

2) Unmöglich, denn es ist nur $3 (H_4 Si O_4)$.

Kieselsäure das Vielfache einer einfacheren ist; er muss eintreten, wenn sie ein Vielfaches einer Ortho-Kieselsäure ist.

Nach diesem Schema kann man auch die Silicate einteilen, und erhält so beispielsweise: Meta-Mono-Silicate, Ortho-Di-Silicate, sechsbasische Tri-Silicate u. s. w.

Die Metallurgie bedient sich aber gewöhnlich einer anderen Bezeichnung, die in nachstehender kleinen Tabelle mit den entsprechenden älteren chemischen Benennungen zusammengestellt werden möge.

Sauerstoff-verhältnisse: Säure / Base	Ältere chemische Bezeichnung	Metallurgische Bezeichnung	Molekularformel für	
			Monooxyd-basen	Sesquioxyd-basen
1 : 1½	Drittel-Silicat	Sub-Silicat	$\overset{II}{R}_3 Si O_5$	$\overset{III}{R}_2 Si O_5$
1 : 1	Halb- „	Singulo-Silicat	$\overset{II}{R}_2 Si O_4$	$\overset{III}{R}_4 Si_3 O_{12}$
1½ : 1	Dreiviertel-Silicat	Sesqui- „	$\overset{II}{R}_4 Si_3 O_{10}$	$\overset{III}{R}_8 Si_9 O_{30}$
2 : 1	Mono- „	Bi- „	$\overset{II}{R} Si O_3$	$\overset{III}{R}_2 Si_3 O_9$
3 : 1	1½ fach- „	Tri- „	$\overset{II}{R}_2 Si_3 O_8$	$\overset{III}{R}_4 Si_9 O_{24}$

Um nun nähere Aufschlüsse über die Konstitution der Silicatschlacken zu erhalten, können wir die Schmelzpunkts-Kurven und die mikroskopische Zusammensetzung benutzen.

Bezüglich der letzteren soll hier gleich ein für allemal erwähnt werden, dass Amphibol-Mineralien, Feldspath-Mineralien, freie Säuren und freie Sesquioxyde nie in Schlacken gefunden wurden. Erstere wurden auch nie durch Mineral-Synthese (Schmelzung) dargestellt; Alkali-Feldspathe können wegen Mangel an Alkali nicht auftreten, und statt Anorthit und Labrador erscheint immer Melilith oder Gehlenit.

Hierdurch sind als Schlackenbestandteile in Silicatschlacken freie Sesquioxyde und freie Kieselsäure von vornherein ausgeschlossen.

Schlackenschmelzpunkts-Kurven sind noch keine aufgestellt worden; überhaupt sind die Angaben über die Schmelz-

(und Bildungs-)Temperaturen von Schlacken und Mineralien sehr mangelhaft, wie folgende Zahlen zeigen:

A. Temperaturen mittels Princep'schen Legierungen bestimmt.

Gegenstand	Bildungs-temperatur °C.	Schmelzpunkt °C.
Glas, bleihaltig	—	1000 (1400)
„ bleifrei	—	1200
Schlacke von der Erzarbeit auf Muldener Hütte	—	1030
Eine ähnliche Schlacke, besonders reich an Zinkoxyd	—	1030
(Beide Schlacken waren nach dem Erkalten blasig. Völliger Fluss scheint erst bei etwa 1130° einzutreten.)		
Kupferstein-Konzentrations-Schlacke	—	1045
Melaphyr von Mulatto	—	1106
Pechstein „ Arrau	—	1106
Hauynbasalt von Neudorf bei Annaberg	—	1080—1106
Leucitbasalt vom Pöhlberg bei Annaberg	—	1130
Syenit von Edle Krone bei Tharandt	—	1130—1160
Pechsteinporphyr von Leisnig	—	1130—1160
Quarzporphyr aus dem Travigno-Thale	—	1130—1160
Asbest, ungefähr	—	1300
Rohschlacken der alten Freiberger Roharbeit (in Schachtöfen)	—	1160—1178
Bleischlacke der alten Bleiarbeit (1836)	—	1160
Altenberger reine Zinkschlacke	—	1160
Kupfer	—	1100
29,1 SiO_2 + 70,9 BaO	1444	—
37,6 „ + 62,4 „	1444	—
52,0 „ + 48,0 CaO	1444	—
61,8 „ + 38,2 „	1444	—
59,8 „ + 40,2 MgO	1444	—
69,0 „ + 31,0 „	1444	—
64,3 „ + 35,7 Al_2O_3	1444	—
73,0 „ + 27,0 „	1444	—
Eisenhochofenschlacke, bestehend aus: 50 % SiO_2, 17 % Al_2O_3, 3 % FeO und 30 % CaO	1392	1208
Freiberger Rohschlacke, bestehend aus: 48,0 % SiO_2, 9,0 % Al_2O_3, 37,0 % FeO, 4,5 % CaO, 1,5 % MgO	1326	1166
dto., bestehend aus: 50 % SiO_2, 6 % Al_2O_3, 38 % FeO, 3 % CaO, 1,5 % MgO und 1,5 % BaO	1344	1178
Freiberger Bleischlacke, bestehend aus: 36,5 % SiO_2, 40.5 % FeO, 8,5 % Al_2O_3, 4,0 % CaO, 3,0 % MgO und 7,5 % BaO	1220	1160
Freiberger Schwarzkupferschlacke, bestehend aus: 32,7 % SiO_2, 60,3 % FeO und 7,0 % Al_2O_3:		
a) in einem eisernen Tiegel geschmolzen	1273	1172
b) „ „ Thontiegel „	1220	1166

Gegenstand	Bildungstemperatur °C.	Schmelzpunkt °C.
Rohschlacke aus 3,45 trockenem Erz und 5,85 Bleischlacke	1267	1172
Bleischlacke aus 2,34 geröstetem Bleierz, 1,80 geröstetem Rohstein, 5,00 Bleischlacke, 0,30 Cokespulver	1208	1160
Almandin	—	1130—1160
Gemeine Hornblende von Marienberg	—	1130
Basaltische Hornblende von Luckow bei Teplitz	—	1166
Amphibol aus dem Zillerthale	—	1385—1413
Adular vom St. Gotthard	—	1400—1420
Bronzit von Kupferberg in Böhmen	—	1420—1436
Turmelingranat von Mulatto, begann teilweise zu schmelzen bei	—	1227
dto., zeigte noch ungeschmolzene Partien bei	—	1400
Glimmerporphyr von der Knorre, begann zu schmelzen bei	—	1227
dto., zeigte noch ungeschmolzene Partien bei	—	1452

B. Thonerde-Kalk-Singulo-Silicate. Temperaturen mittels Seger'scher Schmelzkegel bestimmt.[1])

Nr.	$Si\,O_2$	$Al_2\,O_3$	$Ca\,O$	Bildungsschmelztemperatur der Schlacke in °C.
1	1,8762	—	3,4965	1570
2	dto.	0,1071	3,3217	1526
3	dto.	0,2141	3,1469	1492
4	dto.	0,3212	2,9720	1468
5	dto.	0,4283	2,7972	1451
6	dto.	0,5353	2,6224	1439
7	dto.	0,6424	2,4476	1430
8	dto.	0,7495	2,2727	1422
9	dto.	0,8565	2,0979	1417
10	dto.	0,9639	1,9231	1412
11	dto.	1,0707	1,7483	1410
12	dto.	1,1777	1,5734	1430
13	dto.	1,2848	1,3986	1468
14	dto.	1,3918	1,2238	1526
15	dto.	1,4989	1,0490	1613
16	dto.	1,6060	0,8741	über 1671
17	dto.	1,7130	0,6993	
18	dto.	1,8201	0,5245	
19	dto.	1,9272	0,3497	
20	dto.	2,0342	0,1748	
21	dto.	2,1413	—	

1) Paul Gredt, „Stahl u. Eisen" 1889, S. 756.

C. Thonerde-Kalk-Magnesia-Singulo-Silicate. Temperaturen mittels Seger'scher Schmelzkegel bestimmt.[1]

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Bildungsschmelztemperatur der Schlacke in °C.
11	1,8762	1,0707	—	1,7483	1410
22	dto.	dto.	0,1249	1,5734	1378
23	dto.	dto.	0,2497	1,3986	1365
24	dto.	dto.	0,3746	1,2238	1357
25	dto.	dto.	0,4994	1,0490	1352
25a	dto.	dto.	0,5410	0,9907	1351
25b	dto.	dto.	0,5826	0,9324	1350
26	dto.	dto.	0,6243	0,8741	1352
27	dto.	dto.	0,7491	0,6993	1359
28	dto.	dto.	0,8740	0,5245	1368
29	dto.	dto.	0,9988	0,3497	1381
30	dto.	dto.	1,1237	0,1748	1410
31	dto.	dto.	1,2485	—	1497

Paul Gredt berechnet die Bildungstemperaturen aller übrigen Al_2O_3, MgO und CuO enthaltenen Singulo-Silicatschlacken, z. B. der Schlacke 1,8762 SiO_2 + 1,3918 Al_2O_3 + 0,3496 MgO + 0,7343 CaO (welche dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie Nr. 14, nur mit der Ausnahme, dass, entsprechend der Schlacke Nr. 25, ein Teil des Kalkes durch Magnesia ersetzt ist) in folgender Weise:

$$\frac{x}{1526\ (\text{Nr. }14)} = \frac{1362\ (\text{Nr. }25)}{1410\ (\text{Nr. }11)}$$

$$x = 1463^{0}\ \text{C.}$$

1) Paul Gredt, l. c.

D. Bildungs- und Schmelztemperaturen von Singulo-Silicatschlacken.

a) Nach Paul Gredt, b) nach R. Åkerman berechnet.[1])

Nr.	a		b					
	Sauerstoffverhältnis: $\frac{Al_2O_3}{CaO}$	Bildungstemperatur der Schlacke °C.	Sauerstoffverhältnis: $\frac{Al_2O_3}{CaO}$	Totale Schmelzwärme per Gewichts-Einheit Schlacke in Cal.	Daraus berechnete Schmelztemperaturen unter Voraussetzung der vorangesetzten spezifischen Wärmen			
					angenommene spezifische Wärme	berechnete Schmelztemperatur °C.	angenommene spezifische Wärme[2])	berechnete Schmelztemperatur °C.
1	0,00	1570	—	—	—	—	—	—
2	0,05	1526	—	—	—	—	—	—
3	0,11	1492	—	—	—	—	—	—
4	0,18	1468	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,20	428	0,30	1427	0,320	1338
5	0,25	1451	0,25	410	0,30	1367	0,312	1314
—	—	—	0,30	380	0,30	1267	0,305	1246
6	0,33	1439	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,40	363	0,30	1210	0,299	1215
7	0,43	1430	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,50	349	0,30	1163	0,291	1199
8	0,54	1422	—	—	—	—	—	—
9	0,67	1417	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,70	347	0,30	1157	0,290	1197
10	0,81	1412	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,90	355	0,30	1183	0,296	1200
11	1,00	1410	1,00	361	0,30	1203	0,299	1207
—	—	—	1,20	377	0,30	1257	0,305	1236
12	1,22	1430	—	—	—	—	—	—
13	1,50	1468	1,50	400	0,30	1333	0,310	1290
14	1,86	1526	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,00	430	0,30	1433	0,320	1344
15	2,33	1613	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,35	461	0,30	1537	0,327	1410

Glücklicher Weise hat R. Åkerman[3]) die totalen Schmelzwärmen zahlreicher Schlacken ermittelt. Wenn dieselben auch nicht den Schmelztemperaturen genau proportional sind, da die

1) Jernkont. Ann. 1889, Nr. 5 u. 6; Stahl u. Eisen 1890, S. 424.

2) Diese spezifischen Wärmen sind nach Beobachtungen Åkermans, nach welchen dieselben zwischen 0,29 und 0,33 variieren, und bei leichtschmelzigen Schlacken niedriger sind als bei schwerschmelzigen, angenommen.

3) „Über die zur Schmelzung verschiedener Hochofenschlacken nötigen Wärmemengen", Jernkont. Ann. 1886, S. 1—77; Stahl u. Eisen 1886, S. 281—327.

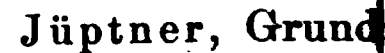


Fig. 90.

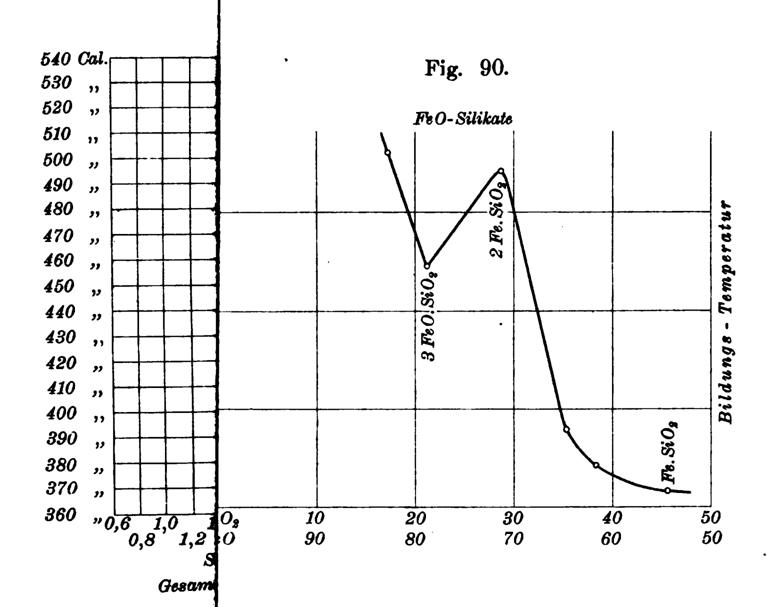
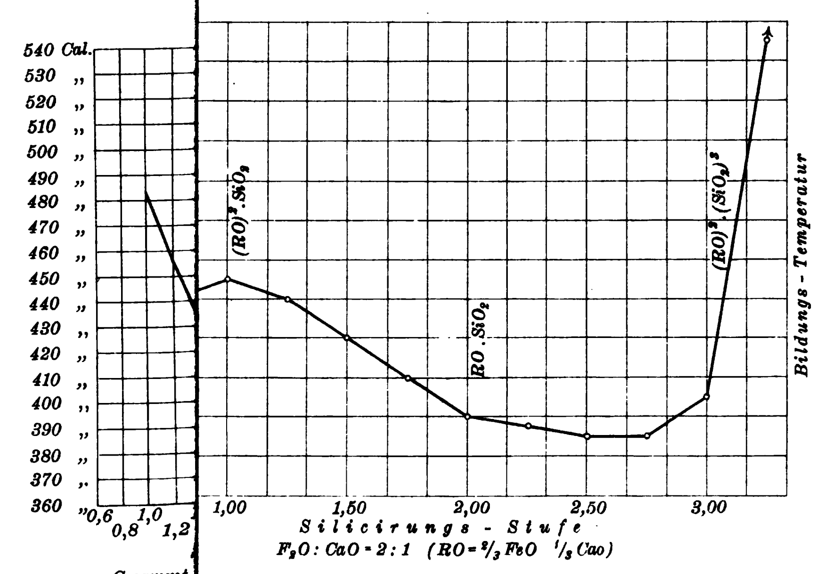


Fig. 91.



Verlag von Arthur

Techn.-art. Anst. von Alfred Müller in Leipzig.

spezifischen Wärmen und die latenten Schmelzwärmen der Schlacken mit ihrer Zusammensetzung variieren, so sind doch diese Variationen nicht so bedeutend, dass die von Åkerman gegebenen Schmelzwärme-Kurven nicht den Schmelztemperatur-Kurven mindestens ähnlich sein müssen.

Fig. 86 bis 89, Tafel X, geben die totalen Schmelzwärmen verschiedener Silicate von Kalk, beziehungsweise von Kalk und Magnesia vom Monosilicat bis zum Tri- respektive Tetra-Silicat. Sie sehen den Erstarrungspunkts-Kurven von Lösungen genau ähnlich.

Diese Kurven geben für jede Reihe von Silicaten zwei Minima, und zwar:

	1. Minimum.	2. Minimum.
CaO = Silicate	1,5 = Silicat	2,83 = Silicat
($3\,CaO + MgO$) = Silicate . . .	1,5 = „	2,5 = „
($2\,CaO + MgO$) = „ . . .	1,5 = „	2,39 = „
($CaO + MgO$) = „ . . .	1,5 = „	2,7 = „

und drei Maxima, von denen das mittlere entspricht:

beim CaO = Silicat	dem	1,87 = Silicat
„ ($3\,CaO + MgO$) = Silicat	„	1,76 = „
„ ($2\,CaO + MgO$) = „	„	1,78 = „
„ ($CaO + MgO$) = „	„	1,76 = „

Ähnliche Kurven stellen die Fig. 90 und 91 für FeO-Silicate und Kalk-Eisen-Silicate (nach H. O. Hofman[1]) dar. Sie erklären sich nach dem früher gesagten von selbst.

Somit hätten wir einen der Lösungsbestandteile als Meta-Silicat erkannt, während die beiden Minima rechts und links von diesen Maximen den Erstarrungspunkten von eutektischen Gemengen entsprechen müssen.

Dass in den Schlacken Meta-Silicate auftreten werden, war vorauszusehen, da dieses Kieselsäurehydrat sogar im freien Zustande bekannt ist. Überdies hat Vogt[2]) in den Schlacken eine ganze Reihe von Meta-Silicaten (Enstatit, $MgSiO_3$; Hypersten und Bronzit, $(FeMg)SiO_3$; Wollastonit, $CaSiO_3$; Augit, $Ca(Mg, Fe)SiO_3$; Rhodonit, $MnSiO_3$; Babingtonit, $n(Mn, R)SiO_3 + Fe_2$

1) The Temperatures at which certain ferrons and calcic silicates are formed in fusion. Trans. Am. Inst. Ming. Eng., Sept. 1899.

2) „Studier over Slagger", Bihang till k. svenska Vet. Akad. Handlingar, Bd. 9, Nr. 1; „Om Slaggers af Sammansättningen beroende kristallisationsförhållanden", Jernkont. Ann. 1885; „Beiträge zur Kenntnis der Mineralbildung in Schmelzmassen", Christiania 1892.

$Si_3\,O_9$; ein neues hexagonales Kalk-Silicat, $Ca\,Si\,O_3$) nachgewiesen.[1]) Welche Verbindungen treten aber neben diesem in den beiden eutektischen Gemengen auf? Freie Sesquioxyd-Basen und freie Kieselsäure können es nicht sein, da diese, wie wir gesehen haben, in Schlacken nicht vorkommen. Es müssen also Silicate sein.

Als basischere Verbindung ist das Ortho-Silicat zunächst wahrscheinlich, da auch diese Kieselsäure in freiem Zustande bekannt ist, und weil Vogt auch solche Silicate gefunden hat (Olivin, $(Mg, Fe)_2\,Si\,O_4$; Fayalith, $(Mn, Fe)_2\,Si\,O_4$; Thephroit, $Mn_2\,Si\,O_4$; Monticellit, $Ca\,Mg\,Si\,O_4$; Melilith, $(R\,O)_{12}\,(Al_2\,O_3)_2\,(Si\,O_2)_9$; Willemit, $Zn_2\,Si\,O_4$) u. s. w.

Weit schwieriger ist die Frage nach dem sauerem Gemengteile zu beantworten, da Vogt nur ein einziges saueres Silicat, $(R\,O)_2(Si\,O_2)_8$ anführt, das als Globuliten oder Krystalliten in kieselsäurereichen Emailschlacken (Silicirungsstufe mindestens = 2,5) auftritt. Andererseits geht die Schmelzwärmen-Kurve der Kalk-Silicate (Fig. 86) bis zum Tetra-Silicate, ohne ein ausgesprochenes Maximum erkennen zu lassen, so dass also höchstens die Salze der Di-Kieselsäure ($H_2\,Si_2\,O_5$) oder die zweibasische Tri-Kieselsäure ($H_2\,Si_3\,O_7$) in Frage kommen könnten.

In Schlacken mit einem Säurestoffverhältnisse 0,8 bis 0,5 endlich hat Vogt ein Mineral (Gehlenit) nachgewiesen, das einem 0,67-Silicate entspricht.

Wir haben somit als Gemengteile der Schlacken:

Silicirungs-stufe	Typische Formel	Mineral	
0,67	$\ddot{R}_3\,Si\,O_5$	Gehlenit, $(R\,O)_3 . (Al_2\,O_3) . (Si\,O_2)_2$	tetragonal
1,00	$\ddot{R}_2\,Si\,O_4$	Melilith, $(R\,O)_{12} . (Al_2\,O_3)_2\,(Si\,O_2)_9$	tetragonal
		Olivin $(Mg\,O)_2 . Si\,O_2$	rhombisch
		Fayalith $(Fe\,O)_2 . Si\,O_2$	„
		Tephroit $(Mn\,O)_2 . Si\,O_2$ . . .	„
		Monticellit $Ca\,O . Mg\,O . Si\,O_2$.	„
		Willemit $(Zn\,O)_2 . Si\,O_2$	„
1,50	$R_4\,Si_3\,O_{10}$	Neues, thonerdefreies, kalkreiches, tetragonales Mineral: Åkermanit ($R_4\,Si_3\,O_{10}$)	

1) Siehe auch Zweites Buch, S. 116.

Silicierungs-stufe	Typische Formel	Mineral
2,00	$\overset{''}{R}\, Si\, O_3$	Hexagonales Kalk-Silicat, $Ca\, Si\, O_3$. hexagonal
		Wollastonit, $Ca\, Si\, O_3$ . . . monosymetrisch Augit-Varietäten, $Ca(Mg)\, Si\, O_3$ „
		Rhodonit, $Mn\, Si\, O_3$ . . . . . . asymetrisch Babingtonit, $n\,(Mn, \overset{''}{R})\, Si\, O_3 + Fe_2\, Si_3\, O_9$ . . . . „
		Enstatit, $Mg\, Si\, O_3$ . . . . . . rhombisch Hypersthen, Bronzit $(Fe, Mg)\, Si\, O_3$ . . „
3,00 (?)	$\overset{''}{R}_2\, Si_3\, O_8$ (?)	Globuliten in saueren Emailschlacken
4,00 (?)	$\overset{''}{R}\, Si_2\, O_5$	?
6,00 (?)	$\overset{''}{R}\, Si_3\, O_7$	?

Die letzten drei Glieder sind mehr weniger hypothetisch.

Es bleibt nur noch zu erwähnen, in welcher Weise das Auftreten der eben angeführten Mineralien mit der Schlackenzusammensetzung in Zusammenhang steht, wobei wir uns hauptsächlich an die Untersuchungen Vogts zu halten haben. Er sagt darüber:

„Ein vergleichendes Studium der Analysen zeigt, dass die Mineralbildung im Schmelzflusse ganz prinzipiell von der chemischen Zusammensetzung der Durchschnittsmasse abhängt; die Mineralien gehen hervor als Produkte der chemischen Affinitätswirkung der vorherrschenden Bestandteile (oder mit anderen Worten die Mineralbildung beruht auf chemischen Massenwirkungen). — Die verschiedenartigen physikalischen Bedingungen, welche bei der Bildung von Schlacken möglich sind, üben, wenn eine gewisse Minimumgrenze für die Krystallisationszeit[1]) nicht überschritten wird, nur einen

1) Diese ist für $Al_2\, O_3$-freie Mineralien, z. B. das neue tetragonale Mineral (wenn die Schmelze nicht Thonerde enthält) nur einige Minuten (höchstens 5 bis 7); für Thonerdemineralien in stark thonerdereichen Schmelzen dagegen mehrere Stunden bis Tage.

innerhalb enger Grenzen sekundär wirkenden Einfluss auf die Mineralbildung.“

In stark SiO_2-reichen Emailschlacken (2,5-Silicate) treten, wie schon erwähnt, nach Vogt Globuliten und Krystalliten eines Silicates auf, dem vielleicht die Formel $(\overset{''}{R}O)_2 . (SiO_2)_3$ entspricht.[1])

In den Bi-Silicatschlacken krystallisiert Enstatit aus, wenn die Schmelzmasse mehr MgO ($+ FeO$) im Verhältnisse zu CaO ($+ MnO$) enthält, als dem Molekularverhältnisse: 2,44 MgO : 1 CaO entspricht; dagegen Augit, wenn mehr CaO vorhanden ist, als 1,40 MgO : 1 CaO. Wenn der Kalkgehalt über die Grenzen 0,3 MgO : 1 CaO wächst, scheidet sich Wollastonit oder das neue hexagonale Kalk-Silicat aus. (Ersteres wahrscheinlich in den kieselsäurereicheren, letzteres in den SiO_2-ärmeren Schmelzmassen.) — Rhodonit bildet sich in Bi-Silicatschlacken, wenn mehr MnO im Verhältnisse zu RO ($= CaO, MgO, FeO$) vorhanden ist, als 1 MnO : 0,9 RO — hingegen Augit bei einem kleineren Mangangehalte, als dem Verhältnisse 1 MnO : 7 RO entspricht. Bei einem mittleren MnO-Gehalte, nämlich bei 1 MnO : 1,82 RO können sich Rhodonit und Augit gleichzeitig bilden.

In Schmelzmassen, deren Zusammensetzung ungefähr dem Singulo-Silicate entspricht, bildet sich Olivin immer, wenn mehr RO ($= MgO, MnO, FeO$) im Verhältnisse zum CaO (neben Na_2O, K_2O) als 1 RO : 1,10 bis 1,20 CaO vorhanden ist.[2])

Mellilith oder eines der übrigen tetragonalen Mineralien entsteht hingegen bei einem grösseren CaO-Gehalte als RO : 1,25 bis 1,30 CaO.[3]) Im Zwischenraume, zwischen den erwähnten Grenzen, können sich beide benachbarte Mineralien bilden.

Die Pyroxenmineralien mit dem hexagonalen Kalk-Silicate scheiden sich nur in Schmelzmassen aus, welche mehr SiO_2 enthalten, als dem Sauerstoffverhältnisse $\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}}$ = 1,50 bis 1,60 entspricht.[4]) Die Grenze zwischen den Schlacken,

1) $RO = CaO$ und MgO.

2) Erstere Grenze gilt für einen grossen Thonerdegehalt (circa 20 %), letztere für einen kleinen Thonerdegehalt (circa 3 %).

3) Die Grenze variiert nach dem Thonerdegehalte.

4) Al_2O_3 als Base gerechnet.

welche das hexagonale Kalk-Silicat und eines der tetragonalen Mineralien enthalten, scheint genau bei der Silicierungsstufe 1,42 bis 1,45 zu liegen; die Grenze zwischen den Augitschlacken, und jenen, welche tetragonale Mineralien führen, bei der Silicierungsstufe 1,50 bis 1,53, und zwischen den Augit- und Enstatitschlacken und den Olivinschlacken bei 1,55. Vorhandensein von mehr oder weniger Thonerde scheint die eben angegebenen Grenzen nur ganz wenig zu ändern.

Innerhalb der Gruppe der tetragonalen Mineralien bildet das neue, relativ SiO_2 und CaO reiche Glied sich zwischen dem Sauerstoffverhältnisse 1,35 bis 1,50 (vermutlich bloss, wenn nur wenig Thonerde vorhanden ist) — und Gehlenit nur bei Schmelzmassen, welche gleichzeitig stark basisch (weniger, als 0,8-Silicate) und thonerdereich sind. Der eigentliche Mellilith liegt im Zwischenraume zwischen beiden.

Die frühere Annahme, dass den diversen Schmelzwärme-Maxima die oben angeführten Silicate entsprechen, findet eine auffallende Bestätigung durch Betrachtung der Fig. 90, in welcher die oben besprochene mineralogische Zusammensetzung der Schlacken graphisch dargestellt ist. Unsere Temperatur-Maxima fallen durchweg in die Mitte der dort verzeichneten mineralogischen Gruppen: So für Bi-Silicate in die Augit- und Enstatit-Gruppe,[1]) für Mono-Silicate in die Mellilith- und Olivin-Gruppe. Etwa beim Sub-Silicate scheint (für CaO-reiche Schlacken) noch ein Maximum in der Gehlenit-Gruppe zu liegen.

Im Anhange wird es sich empfehlen, noch basischere Silicate als die bisher besprochenen, zu erwähnen, obwohl sie eigentlich zu den Oxydschlacken gehören.

Die Frischschlacken bestehen aus Fayalith, Magnetit und einem Überschusse von FeO. Überhaupt sind die sehr basischen Schlacken durch Sesquioxydate charakterisiert. So tritt z. B. der Spinell, $RO\,R_2\,O_3$, der immer früher als die Silicatmineralien auskrystallisiert, nur bei sehr niederem Kieselsäure-

1) Die beiden Kalk-Silicate haben gleiche Zusammensetzung, können also auch in eine Gruppe zusammengefasst werden.

gehalte (bis Singulo-Silicat) und relativ hohem Thonerde- und Magnesiagehalte auf. Der Spinell enthält teils nur MgO, teils auch CaO; ZnO-Spinell bildet sich noch leichter als MgO-Spinell.

In Schmelzmassen, welche gleichzeitig FeO und Fe_2O_3 enthalten, bildet sich sehr leicht Magnetit (FeO, Fe_2O_3), wenn die Schlacke selbst SiO_2 enthält (doch darf dieselbe nicht saurerer als Bi-Silicat sein). In spinellhaltigen Schlacken erfolgt die Ausscheidung des Magnetites nach diesem, aber vor oder gleichzeitig mit den Silicatmineralien. Auch mit anderen RO-Basen geht Fe_2O_3 leicht Verbindungen ein.

Nach den Untersuchungen von L. Bougeois kann auch MnO sowohl mit Al_2O_3, als mit Mn_2O_3 leicht in Verbindung treten.

Ein Überschuss von Al_2O_3 stört (vielleicht jedoch nicht in sehr basischen Schmelzmassen) den Krystallisationsprozess bei sehr schneller Abkühlung, bewirkt daher ein Glasigwerden der Schlacken.

Schwefel erscheint in den Schlacken stets als regulär krystallisierendes Monosulfid (CaS, MnS, FeS und isomorphe Mischungen derselben); in sehr basischen Emailschlacken treten diese Verbindungen als Globuliten auf.

In sehr basischen Schlacken scheinen somit die Sesquioxyd-Verbindungen — neben überschüssigen RO-Basen — vorzuwalten.

Drittes Kapitel.

Berechnung der Zusammensetzung von Silicatschlacken.

Auf Grund der graphischen Darstellung, Fig. 90, lässt sich nun eine annähernde Berechnung der Schlackenzusammensetzung anstellen. Man berechnet zunächst den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure, sowie sämtlicher Basen (Cu_2O abgerechnet, das fast gar keine Affinität zu SiO_2 zu haben scheint), zieht von der Summe der letzteren die Hälfte des Schwefelgehaltes ab (entsprechend dem Sauerstoff-Äquivalent des RS) und berechnet hieraus das Verhältnis: $\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}}$. Nach diesem lässt sich die Schlacken-

zusammensetzung annähernd beurteilen, d. h. es lassen sich die Gemengteile bestimmen, welche darin enthalten sind:

Liegt das Sauerstoffverhältnis über 2,0, so besteht die Schlacke aus den Silicaten $R\,Si_2\,O_8$ und $R_2\,Si_3\,O_8$ (wahrscheinlich), oder dualistisch geschrieben: $RO\,.\,Si\,O_2$ und $(RO)_2\,(Si\,O_2)_3$, und wir können die Schlackenzusammensetzung ausdrücken durch:

$$x\,RO\,.\,Si\,O_2 + y\,(RO)_2\,(Si\,O_2)_3.$$

Bezeichnen wir ferner den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure mit s, den der Basen mit b, so ist

$$2x + 6y = s$$

und

$$x + 2y = b$$

Hieraus folgt

$$y = \frac{s}{2} - b$$

und

$$x = 3b - s.$$

Beispiel.

Die Schlackenzusammensetzung sei folgende:

	%		%	
$Si\,O_2$	61,16;	darin Sauerstoff:	32,62	$= s$
$Al_2\,O_3$ . . .	4,43;	„ „	2,05	13,07 $= b$
$Ca\,O$	22,83;	„ „	6,52	
$Mg\,O$	10,25;	„ „	4,10	
$Mn\,O$	0,49;	„ „	0,11	
$Fe\,O$	1,28;	„ „	0,28	
Summe	100,44			

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{32{,}62}{13{,}07} = 2{,}49$$

$$y = \frac{s}{2} - b = 16{,}31 - 13{,}07 = 3{,}24$$

$$x = 3b - s = 39{,}21 - 32{,}62 = 6{,}59.$$

Wir haben daher die Schlackenzusammensetzung

$$= 6{,}59\,RO\,.\,Si\,O_2 + 3{,}24\,(RO)_2\,(Si\,O_2)_3.$$

Ganz ähnlich haben wir für eine zwischen dem Bi- und Singulo-Silicat liegende Schlacke die Zusammensetzung:

$$x\,R\,Si\,O_3 + y\,R_2\,Si\,O_4$$

oder

$$x\,RO\,.\,Si\,O_2 + y\,(RO)_2\,(Si\,O_2)$$

und ferner:

$$2x + 2y = s,$$
$$x + 2y = b,$$

woraus folgt:

$$x = s - b$$
$$y = b - \frac{s}{2}.$$

Beispiel.

Schlackenzusammensetzung:

	%			%	
SiO_2	47,87;	darin	Sauerstoff:	25,53	$= s$
Al_2O_3 . . .	5,37;	„	„	2,50	
CaO	37,76;	„	„	10,79	
MgO	7,78;	„	„	3,11	$16{,}64 = b$
MnO	0,37;	„	„	0,08	
FeO	0,72;	„	„	0,16	
Summe	99,87				

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{25{,}53}{16{,}64} = 1{,}53$$
$$x = s - b = 25{,}53 - 16{,}64 = 8{,}89$$
$$y = b - \frac{s}{2} = 16{,}64 - 12{,}76 = 3.88,$$

und daher die Schlackenzusammensetzung

$$= 8{,}89\, R\,Si\,O_3 + 3{,}88\, R_2\,Si\,O_4.$$

Bei Schlacken mit einem unter 1,0 liegenden Sauerstoffverhältnisse und hohem Gehalt an MgO und Al_2O_3, sowie bei Bi-Silicatschlacken mit Fe_2O_3-Gehalt tritt eine andere, später zu erwähnende Art der Berechnung ein:

Liegt das Sauerstoffverhältnis zwischen 1,0 und 0,5 und kommen auf 1 CaO nicht mehr als 0,7 ($MgO + MnO + FeO$), so hat man:

$$x\,(R\,O)_3 \,.\, Si\,O_2 + y\,(R\,O)_2 \,.\, Si\,O_2$$

und daher:

$$2x + 2y = s,$$
$$3x + 2y = b,$$

woraus folgt:

$$x = b - s$$
$$y = \frac{3}{2}s - b.$$

Beispiel.

Schlackenzusammensetzung:

	%		%	
$Si\,O_2$	28,32;	darin Sauerstoff:	**15,10** $= s$	
$Al_2\,O_3$ . . .	24,24;	„ „	11,30	
$Ca\,O$	40,12;	„ „	11,46	
$Mg\,O$	2,79;	„ „	1,12	**23,96** $= b$
$Mn\,O$	0,07;	„ „	0,02	
$Fe\,O$	0,27;	„ „	0,06	
$Ca\,S$	3,38;			

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{15{,}10}{23{,}96} = 0{,}63$$

$$x = b - s = 23{,}96 - 15{,}10 = 8{,}86$$

$$y = \frac{3}{2}\,s - b = 22{,}65 - 23{,}96 = -1{,}31.$$

Wir erhalten für y einen zwar kleinen, aber negativen Wert, was allerdings unmöglich ist, immerhin aber anzeigt, dass diese Schlacke hauptsächlich aus Gehlenit besteht, daneben aber Spinell enthalten muss.

Die Menge des Spinell ($R\,O\,.\,Al_2\,O_3$) lässt sich in folgender Weise berechnen:

Wie wir gesehen haben, kann die vorstehende Schlacke nur aus Gehlenit und Spinell bestehen; bezeichnet man den Basensauerstoff im Gehlenit mit b_1, so ist offenbar $\frac{s}{b_1} = 0{,}67$ und hieraus berechnet sich der Basensauerstoff des Gehlenites zu

$$b_1 = \frac{s}{0{,}67} = \frac{15{,}10}{0{,}67} = 22{,}53.$$

Somit enthält der Spinell an Sauerstoff:

$$b - b_1 = 23{,}96 - 22{,}53 = 1{,}43$$

und, da dieses Mineral ($R\,O\,.\,Al_2\,O_3$) auf 1 Molekul vier Sauerstoffatome besitzt:

$$\text{Spinell } (R\,O,\,Al_2\,O_3 = \frac{b - b_1}{4} = 0{,}35,$$

während man an Gehlenit findet:

$$x = \frac{s}{2} = 7{,}55.$$

Die Zusammensetzung der Schlacke ergiebt sich daher zu:

$$7{,}55\,(R\,O)_3\,.\,Si\,O_2 + 0{,}35\;R\,O\,.\,Al_2\,O_3.$$

Bei einem Sauerstoffverhältnisse unter 1,0, und, wenn auf 1 CaO mehr als 0,7 ($MgO + MnO + FeO$) kommt, haben wir es mit einem Gemenge von Olivin und Spinell zu thun, und haben daher

$$x (RO)_2\, SiO_2 + y\, RO \,.\, Al_2 O_3$$

und weiter

$$2x = s$$
$$2x + 4y = b,$$

und daher:

$$x = \frac{s}{2}$$
$$y = \frac{b - s}{4}.$$

Beispiel.

	%		%	
SiO_2	24,40;	darin Sauerstoff:	13,00	$= s$
Al_2O_3 . . .	4,90;	„ „	2,30	
CaO	0,53;	„ „	0,15	
MgO	Spur;	„ „	Spur	$17,37 = b$
MnO	0,13;	„ „	0,04	
FeO	66,94;	„ „	14,88	

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = 0,75$$

$$x = \frac{s}{2} = \frac{13,00}{2} = 6,50$$

$$y = \frac{b - s}{4} = \frac{17,37 - 13,00}{4} = \frac{4,37}{4} = 1,09.$$

Schlackenzusammensetzung:

$$6,50\, (RO)_2 \,.\, SiO_2 + 1,09\, RO \,.\, Al_2O_3.$$

Nun besteht der Spinell aus RO (enthaltend 1 Sauerstoff) und Al_2O_3 (mit 3 Atomen Sauerstoff); die eben berechneten 1,09 Molekule Spinell mussten daher $3 \times 1,09 = 3,27$ Molekule Al_2O_3 enthalten, während thatsächlich nur 2,30 Al_2O_3 vorhanden ist. Die Schlacke kann daher nur $\frac{2,30}{3} = 0,77$ Spinell enthalten, während der Rest an Basensauerstoff, d. i. $17,37 - 13,00 - 4 \times 0,77 = 17,37 - 16,08 = 1,29$ als freie RO-Basen zugegen sein muss. Hiernach ergiebt sich die korrigierte Schlackenzusammensetzung zu:

$$6,50\, (RO)_2 \,.\, SiO_2 + 0,77\, RO \,.\, Al_2O_3 + 1,29\, RO.$$

Wie man sieht, lässt sich der Gehalt an Spinell (wenigstens annähernd) bei Schlacken berechnen, deren Sauerstoffverhältnis kleiner ist, als dem Singulo-Silicate entspricht. Bei saureren Schlacken hingegen lässt sich ein etwaiger Spinell-Gehalt nur direkt auf analytischem Wege ermitteln.

Hier muss jedoch ausdrücklich erwähnt werden, dass die Berechnung nicht allein $RO . Al_2 O_3$, sondern auch $RO . Fe_2 O_3$ und $RO . Mn_2 O_3$ giebt.

Über den Spinell-Gehalt einer Reihe von Schlacken liegen Untersuchungen vor, welche wir den mehrerwähnten Publikationen J. H. L. Vogts entnehmen wollen, um die Resultate der Berechnung des Spinell mit den direkt gefundenen Werten zu vergleichen.

Hochofenschlacken-Analysen nach Muirhead.[1])

	Bestandteile	Nr. 128	Nr. 129	Nr. 130	Nr. 131	Nr. 132	Nr. 133
Zusammensetzung in %	$Si O_2$	24,92	28,74	27,01	26,46	27,53	27,64
	$Al_2 O_3$	23,47	25,63	20,13	23,44	22,23	22,93
	$Ca O$	37,32	29,40	40,93	35,50	36,30	37,06
	$Mg O$	13,23	13,75	11,09	13,34	13,00	12,95
	Summe	98,94	97,52	99,16	98,74	99,06	100,58
	Spinell . . .	17,40	17,88	10,82	8,18	6,07	9,04
Sauerstoff in	$Si O_2$	13,12	15,16	14,41	14,11	14,69	14,75
	$Al_2 O_3$	10,94	11,94	9,38	10,92	10,37	10,69
	$Ca O$	10,66	8,40	11,69	10,16	10,37	10,59
	$Mg O$	5,29	5,50	4,44	5,34	5,20	5,58
$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} =$		0,49	0,59	0,56	0,54	0,57	0,56
$\frac{Mg O\text{-Sauerstoff}}{Ca O\text{-Sauerstoff}} =$		0,49	0,65	0,37	0,52	0,50	0,49

Vorstehende Schlacken können somit nur Gehlenit und Spinell enthalten.

1) „Iron", 15. Oktober 1880.

Zusammensetzung der in HCl und HF löslichen Schlackenbestandteile.

In 100 Teilen Schlacken	Nr. 128	Nr. 129	Nr. 130	Nr. 131	Nr. 132	Nr. 133
SiO_2	24,92	28,74	27,01	26,46	27,53	27,64
Al_2O_3	11,62	13,46	13,00	17,80	18,06	16,24
CaO	35,84	27,72	39,30	35,50	36,30	37,06
MgO	9,16	9,70	9,00	10,80	11,10	10,60
Summe	81,54	79,62	88,31	90,56	92,99	91,54
Aluminat	17,40	17,88	10,82	8,18	6,07	9,04
Summe	98,94	97,50	99,13	98,74	99,06	100,58

Zusammensetzung der Aluminate.

	Bestandteile	Nr. 128	Nr. 129	Nr. 130	Nr. 131	Nr. 132	Nr. 133
Auf 100 Teile Schlacke	Al_2O_3	11,85	12,17	7,13	5,64	4,17	6,69
	CaO	1,48	1,68	1,63	—	—	—
	MgO	4,07	4,05	2,09	2,54	1,90	2,35
	Summe	17,40	17,90[1]	10,85[1]	8,18	6,07	9,04
Auf 100 Teile Aluminat	Al_2O_3	68,11	69,98	65,88	68,92	68,72	74,00
	CaO	8,48	9,39	14,96	—	—	—
	MgO	23,41	22,63	19,16	31,08	31,28	26,00
	Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoff in	Al_2O_3	5,57	5,72	3,35	2,65	1,96	3,14
	CaO	0,42	0,48	0,47	—	—	—
	MgO	1,63	1,62	0,84	1,02	0,76	0,94
	RO-Basen	2,05	2,10	1,31	1,02	0,76	0,94
$\frac{Al_2O_3\text{-Sauerstoff}}{RO\text{-Sauerstoff}} =$		2,71	2,72	2,56	2,59	2,58	3,34

Da der Spinell das Sauerstoffverhältnis 3 : 1 besitzt, ist es klar, dass wir es bei vorliegenden Analysen nicht mit reinen Aluminaten zu thun haben.

1) Stimmt nicht genau mit der direkt gefundenen Zahl.

Nach früher mitgeteilten Formeln berechnete Zusammensetzung der Schlacken.

Bezeichnung		Nr. 128	Nr. 129	Nr. 130	Nr. 131	Nr. 132	Nr. 133
Gehlenit		6,56	7,58	7,21	7,06	7,35	7,38
Spinell		1,83	0,80	1,00	1,31	1,00	1,11
Sauerstoff im Spinell	$Al_2 O_3$	5,49	2,42	3,00	3,96	3,02	3,33
	RO	1,83	0,80	1,00	1,32	1,00	1,11

Vergleicht man diese Zahlen mit den direkt ermittelten, so findet man:

a) Bei den CaO-führenden Aluminaten durchaus durch die Rechnung einen kleineren Gehalt an $Al_2 O_3$ RO,

b) bei den CaO-freien Aluminaten durchaus durch die Rechnung grössere Gehalte an $Al_2 O_3$ und RO als bei der direkten Bestimmung.

Letzteres lässt sich durch teilweise Zersetzung des MgO-Aluminates erklären, ersteres wäre nur durch Einschlüsse im Spinell erklärbar.

Zur annähernden Berechnung des Spinell hat J. H. Vogt die empirische Formel

$$\text{Spinell} = C(1 - \alpha)\, \beta\, (\beta - 4)\, \gamma\, (\gamma - 8)$$

angegeben.[1]) In derselben bedeutet α das Sauerstoff-Verhältnis $\frac{s}{b}$ (wobei $Al_2 O_3$ als Base gerechnet ist), β und γ die Prozentgehalte an MgO und $Al_2 O_3$; C ist eine Constante, und ungefähr $= \frac{1}{1200}$. Dieselbe giebt jedoch, wie die von Vogt selbst angeführten Zahlen zeigen, ziemlich unsichere Resultate:

berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
circa 20	17,68	circa 13	6,07
„ 17	17,40	„ 3	circa 6,5
„ 7	10,82	„ 4,5	„ 3
„ 13	9,04	„ 2	„ 2
„ 13	8,18	„ 1/2	„ 1/2

Die folgende Tabelle giebt eine Übersicht der zur Berechnung der Schlacken benutzbaren Gleichungen.

1) Begründung derselben siehe „Bihang till k. svenska Vet. Akad. Handlingar“, Bd. 9, Nr. 1, p. 161.

$\frac{s}{b}$	Chemische Zusammensetzung der Schlackenbestandteile	$(RO)_2 . (SiO_2)_3$	$RO . SiO_2$	$(RO)_2 . SiO_2$	$(RO)_3 . SiO_2$	$RO . R_2O_3$[2]
	Sauerstoffverhältnis des Minerals	3 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 3	—
	Entsprechendes Mineral	Globuliten in saueren Email-schlacken	Hexagonales Kalksilicat, $CaSiO_3$ Wollastonit, $CaSiO_3$ Augit, $Ca(Mg)SiO_3$ Rhodonit, $MnSiO_3$ Babingtonit, $n(Mn, R)SiO_3 + Fe_2Si_3O_9$ Enstatit, $MgSiO_3$ Hypersthen, Bronzit $(FeMg)SiO_3$	Olivin, Mg_2SiO_4 Fayalit, Fe_2SiO_4 Tephroit, Mn_2SiO_4 Monticellit, $Ca_2SiO_4 + Mg_2SiO_4$ Willemit, Zn_2SiO_4 Mellilit, $(RO)_{12}(Al_2O_3)_2(SiO_2)_9$ neues tetragonales Mineral, Åkermanit $(R_4Si_3O_{10})$[1]	Gehlenit, $(RO)_3 Al_2O_3 . (SiO_2)_2$	Spinell, $RO . Al_2O_3$ Magnetit, $RO . Fe_2O_3$ u. s. w.
$> 2,0$	—	$\frac{s}{2} - b$	$3b - s$	—	—	—
2,0 bis 1,0	—	—	$s - b$	$b - \frac{s}{2}$	—	—
1,0 bis 0,7	$CaO \geqq 0,7 (MgO + MnO + FeO)$	—	—	$\frac{3}{2}s - b$	$b - s$	—
$< 0,67$	dto.	—	—	—	$\frac{s}{2}$	$\frac{1}{4}(b - \frac{s}{0,67})$
$< 1,0$	$CaO < 0,7 (MgO + MnO + FeO)$	—	—	$\frac{s}{2}$	—	$\frac{1}{4}(b - s)$

1) Sauerstoffverhältnis $= \frac{6}{4} = 1,50$. Dieses Mineral, dessen Silicierungsstufe dem Mittel zwischen dem Bi-Silicate und dem Singulo-Silicate entspricht, scheint die Stelle eines eutektischen Gemenges zu vertreten. Wir nehmen bei Berechnung der Schlackenzusammensetzung auf dasselbe keine Rücksicht.

2) Bezüglich eines eventuellen Überschusses an RO-Basen, siehe die früheren Beispiele.

Es bleibt nur noch übrig, die Grenzen zwischen den ein und derselben Silicierungsstufe angehörigen Mineralien zu fixieren, was für manche hüttenmännische Vorgänge von Wichtigkeit sein dürfte. Um möglichste Übersichtlichkeit zu erreichen, wollen wir dieselben nach Vogts Angaben in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

		Wollastonit.	Hexagonales Kalk-Silicat	Augit	Rhodonit	Enstatit (Hypersthen)
Bi-Silicate	$\frac{MgO + MnO + FeO}{CaO}$	< 0,25		0,50 bis 1,40		> 2,40
	$\frac{CaO + MgO + FeO}{MnO}$	—	—	> 3 bis 4	< 0,9 bis 1,0	—
	CaO	vorherrschend		—	—	wenig
	MgO	wenig		—	—	vorherrschend
	FeO	—	—	—	wenig	
	MnO	—	—	—	vorherrschend	—

		Neues tetragonales Al_2O_3-freies Mineral: Åkermanit	Mellilit	Gehlenit	Olivin
Singulo-Silicate und basischere Silicate	$\frac{CaO}{RO} =$	> 1,10 bis 1,20 : 1			< 1,10 — 1,20 : 1
	Al_2O_3	3 bis 5 %			
	$\frac{CaO}{RO}$	> 1,1 : 1			< 1,1 : 1
	Al_2O_3	hoch			
	$\frac{CaO}{RO}$	noch etwas höher			etwas niedriger
	Al_2O_3	unter 3 %			
	$\frac{s}{b}$	1,30 — 1,50	1,30 — 0,80	< 0,80	< 1,5

An und zwischen den Grenzen zweier benachbarter Mineralgebiete können beide Mineralien nebeneinander auftreten.

G. Hilgenstock[1]) nimmt an, dass in den Schlacken nur das Silicat $RO.SiO_2$ bestehe. Er sagt darüber:

1) L. c.

„Unsere Hochofenschlacke, wie wir sie bei Verhüttung der uns im grossen Durchschnitte zur Verfügung stehenden Materialien erzielen wollen, berechnen wir uns im allgemeinen auf die Formel $(RO)_2 . SiO_2$ und bemessen darnach den Kalkzuschlag, weil wir wissen, dass eine Silicatschlacke, in welcher die Summe des Sauerstoffes der Basen gleich dem Sauerstoff der Kieselsäure ist, im grossen ganzen eine zusagende Schmelzbarkeit besitzt, d. h. bei bestimmter Temperatur passend flüssig ist, und es kümmert uns nicht, dass solche Schlacken schon erhebliche Mengen „freien Kalk“ nur „gelöst“ enthalten. Wenn aber infolge Änderung der Materialien bei gleicher Hochofentemperatur und bei sonst gleicher Zusammensetzung der Schlacke die Lösungsfähigkeit an freiem Kalk in dem Prozentgehalt an solchem überschritten ist, was sich darin äussert, dass die schwerflüssige Schlacke alsbald erstarrt und zerfällt, wenn so etwas, wie Kalkelend drohend winkt, dann drücken wir den Kalkzuschlag und somit den Prozentgehalt an „freiem Kalk“ in der Schlacke schleunigst herunter, mögen wir nachher auch finden, dass RO in den schwerflüssigen, zerfallenden Schlacken geringer war, als in der bei gleicher Temperatur hinreichend flüssigen. Nur in der Löslichkeit für freien Kalk habe ich für manche Wahrnehmungen beim Verhalten flüssiger Hochofenschlacken die Erklärung finden können.“

„Dass also bei unseren kalkbasischen Hochofenschlacken, obgleich ihre Bestandteile annähernd auf $(RO)_2 . SiO_2$ hinauskommen, von einer Verbindung R_2SiO_4 nicht die Rede sein kann, lehrt der Gehalt an freiem Kalk.“

„Wenn man einer Hochofenschlacke folgender Zusammensetzung:

%	
34,18	SiO_2
1,14	FeO
3,93	MnO
39,26	CaO
16,73	Al_2O_3
2,32	MgO
4,23	CaS

durch geeignete Zuckerlösung den freien Kalk so weit wie möglich entzieht, so erhält man auf 39 SiO_2 37 CaO, und daraus folgt, dass sich die Mengen hinreichend genau wie die Äquivalente verhalten, dass das Silicat unserer kalkbasischen Hochofenschlacken

das Kalk-Silicat $CaO . SiO_2$ ist, dass es dem Typus Kohlensäure folgt, der Säure $H_2 SiO_3$ entsprechend.“

Diese Ansicht Hilgenstock's widerspricht den mikroskopischen Befunden, und wir werden daher wohl untersuchen müssen, ob seine Gründe zwingend sind, oder nicht. Vor allem ist sowohl die Existenz der Meta- als der Ortho-Kieselsäure sicher nachgewiesen, indem nicht nur zahlreiche denselben entsprechende Silicate, sondern auch die freien Säuren bekannt sind; es erscheint somit mindestens als sehr wahrscheinlich, dass die Schlacken Ortho-Silicate enthalten können.

Weiter aber scheint der Schluss, dass in Schlacken die Kieselsäure nur an Kalk gebunden sein könne, sehr gewagt, da ja zahlreiche ausgesprochene Doppel-Silicate bekannt sind, und daher die Möglichkeit der Bildung anderer Silicate mindestens nicht bestritten werden kann. Es kann ohne weiteres zugegeben werden, dass das Vereinigungsstreben von SiO_2 mit CaO grösser ist als mit FeO, MnO, Al_2O_3 u. s. w.; aber nach dem Massengesetze ist es sicher, dass bei Gegenwart aller dieser Basen die SiO_2 nicht allein an Kalk, sondern auch an die anderen Basen (entsprechend den Affinitätsgrössen einerseits, dem Massenverhältnis aber andererseits) gebunden sein muss. Es können somit die übrigen Basen keineswegs vernachlässigt werden.

Berechnet man sich für die obige Schlacke das Sauerstoffverhältnis, so hat man:

	%		%	
SiO_2	34,18;	darin Sauerstoff:	18,21	$= s$
FeO	1,14;	„ „	0,25	
MnO	3,93;	„ „	0,87	
CaO	39,26;	„ „	11,22	$21,14 = b$
Al_2O_3 . . .	16,73;	„ „	7,87	
MgO . . .	2,32;	„ „	0,93	
CaS	4,23;			

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = 0{,}86.$$

Nach Hilgenstock müsste die Schlacke ein Silicat von der Zusammensetzung:

SiO_2	34,18 %;	darin Sauerstoff:	18,21 %
CaO	31,61 %;	„ „	9,11 %
	65,79 %;		

enthalten, worin gelöst sind:

	%		%	
freier CaO . . .	7,65;	darin Sauerstoff:	2,11	12,03
FeO	1,14;	„ „	0,25	
MnO	3,93;	„ „	0,87	
MgO	2,32;	„ „	0,93	
Al_2O_3	16,73;	„ „	7,87	
CaS	4,23;			

während sich nach den oben mitgeteilten Formeln die Schlackenzusammensetzung zu

$$8{,}17\ (RO)_2 \,.\, SiO_2 + 2{,}92\ (RO)_3 \,.\, SiO_2$$

berechnen würde (wobei von der Bildung von Sesquioxydaten ganz abgesehen wurde).

Nach Hilgenstock enthält der in Zuckerlösung unlösliche Rückstand

39 SiO_2;	darin Sauerstoff:	19,61,
37 CaO;	„ „	10,57,

woraus er schliesst, dass selber ein Bi-Silicat sei (welches auf 19,61 Säuresauerstoff 9,80 Basensauerstoff enthalten müsste). Nun fehlen bei Hilgenstocks Angaben noch 24 % auf 100 %. Nimmt man an, dass die 39 % SiO_2 des Rückstandes genau den 34,18 % der Schlacke entsprechen, und dass alle anderen Schlackenbestandteile (mit Ausnahme des zuckerlöslichen Kalkes) im Rückstande verblieben, so ist dessen Zusammensetzung:

%			%	
39,00	SiO_2;	darin Sauerstoff:	19,61	
37,00	CaO;	„ „	10,57	22,25
1,30	FeO;	„ „	0,37	
4,48	MnO;	„ „	1,28	
19,09	Al_2O_3;	„ „	8,98	
2,64	MgO;	„ „	1,05	
4,84	CaS;			
108,35				

Nun giebt die oben berechnete Analyse 108,35 %; es muss somit auch noch etwas anderes, als CaO in Lösung gegangen sein. Rechnet man hiervon zunächst die 4,89 % CaS ab, die auf jeden Fall zersetzt und in Lösung gegangen sein müssen, so bleibt noch 103,51. Nimmt man ferner an, was bei dem Sauerstoffverhältnisse und dem hohen Thonerdegehalte obiger Schlacke nicht unwahrscheinlich ist, dass die Magnesia als Aluminat zugegen gewesen sei, dass dieses durch die Zuckerlösung zersetzt werde, und

dass die Magnesia gleichfalls in Lösung gegangen sei, so wird die Summe = 100,87, und man erhält auf 19,61 Säuresauerstoff 21,20 Basensauerstoff. Bedenkt man ferner, dass in letzterem noch 3 × 1,05 = 3,15 Sauerstoff aus der Thonerde des zersetzten Aluminates enthalten sind, so erhält man das Verhältnis

$$\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{19{,}61}{21{,}20 - 3{,}15} = \frac{19{,}61}{18{,}05} = 1{,}08$$

was dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 1 — entsprechend dem Silicate $(RO)_2 . SiO_2$ — sehr nahe kommt.

Man kann somit das von Hilgenstock erwähnte Verhalten obiger Schlacke ganz gut dadurch erklären, dass entweder die Verbindung $(RO)_3 . SiO_2$ als Lösung von RO in $(RO)_2 . SiO_2$ aufgefasst wird, oder dass man annimmt, dass die Verbindung $(RO)_3 . SiO_2$ durch Zuckerlösung in $(RO)_2 . SiO_2 + RO$ zerlegt wird.

Viertes Kapitel.

Phosphatschlacken.

Auch hier wollen wir zunächst die verschiedenen bisher bekannten Phosphorsäurehydrate betrachten. Es sind dies:

zweibasische oder Meta-Phosphorsäure

$$H_2PO_5 \text{ oder } {O \atop O} \gg P - O - H$$

dreibasische oder Ortho-Phosphorsäure

$$H_3PO_4 \text{ oder } O = P \begin{matrix} \diagup O - H \\ - O - H \\ \diagdown O - H \end{matrix}$$

vierbasische Pyro-Phosphorsäure

$$H_4P_2O_7 \text{ oder } {H - O \atop H - O} > \underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{P}}} - O - \underset{O}{\underset{\|}{P}} < {O - H \atop O - H}$$

oder

$$ {H - O \atop H - O} > P \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ - O - \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} P < {O - H \atop O - H}$$

achtbasische Pyrophosphorsäure.

$H_8P_2O_9$[1]) oder

$$\begin{matrix} H-O \\ H-O \\ H-O \\ H-O \end{matrix} \Big\rangle P-O-P \Big\langle \begin{matrix} O-H \\ O-H \\ O-H \\ O-H \end{matrix}$$

Von letzterer Säure ist nur das in Thomasschlacke auftretende Tetra-Calcium-Phosphat und das „Wiborgh-Phosphat", $Ca_8Na_2P_2O_9$, bekannt.

Von der Metaphosphorsäure leiten sich folgende Polymerien ab:

Meta-Phosphorsäure.

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg P-O-H$$

Di-Metaphosphorsäure.

$$H-O \gg P < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P \ll \begin{matrix} O \\ O-H \end{matrix}$$

Tri-Metaphosphorsäure.

$$H-O \gg P < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P \ll \begin{matrix} O \\ O-H \end{matrix}$$

Tetra-Metaphosphorsäure.

$$H-O \gg P < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P \ll \begin{matrix} O \\ O-H \end{matrix}$$

Penta-Metaphosphorsäure.

$$H-O \gg P < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P \ll \begin{matrix} O \\ O-H \end{matrix}$$

(welche bisher noch nicht dargestellt wurde) und

Hexa-Metaphosphorsäure.

$$H-O \gg P < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\substack{| \\ O-H}}{P} < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P \ll \begin{matrix} O \\ O-H \end{matrix}$$

---

1) Kosmann nimmt für die Konstitution des Kalciumphosphates an:

$$Ca < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > PO-O-Ca-O-Ca-O-PO < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Ca.$$

Hilgenstock[1]) war der erste, welcher nachwies, dass die Phosphorsäure in den Thomasschlacken als vier- (oder richtiger acht-) basisches Kalkphosphat ($4\ CaO . P_2 O_5 = Ca_4 P_2 O_9$) auftrete.

Stead und Ridsdale[2]) wiesen in den Thomasschlacken der North Eastern Steel Company folgende Krystallbildungen nach:

1. Grosse, wohl ausgebildete Krystalle von $(CaO)_4 . P_2 O_5$;
2. blaue Krystalle der Verbindung $CaO\ P_2 O_5 . CaO\ SiO_2$;
3. federförmige Krystalle, welche über 86 % basische Oxyde, hauptsächlich *Ca*, *Mg*, *Fe* (als Oxyd und Oxydul) und *Mn* neben weniger als 4 % saueren Oxyden enthalten;
4. hexagonale Krystalle, welche etwa 86 % $(CaO)_4 . P_2 O_5$ und 10—11 % Metalloxyd-Silicate enthalten;
5. schwarze, magnetische Nadeln, bestehend aus 10 % $CaO . Al_2 O_3$ 45 % $(CaO)_3 . Fe_3 O_4$ und 33,5 % $(CaO)_3\ Fe_2 O_3$;
6. nicht magnetische schwarze Krystalle, aus 15 % $CaO . Al_2 O_3$ und 73 % $(CaO)_3 . Fe_2 O_3$.

Später gelang es G. Hilgenstock[3]) durch Zusammenschmelzen von Tri-Calciumphosphat (oder Di-Calciumphosphat und Phosphorsäureanhydrid) mit entsprechender Ätzkalkmenge unter Zusatz von etwas Flussspath die reine Verbindung in Krystallnadeln zu erhalten, welche den hexagonalen Prismen der Thomasschlacke entsprechen. Die Krystalle enthielten im Mittel:

	%
$P_2 O_5$	38,51
CaO	60,08
SiO_2	0,10

Die Krystalle waren stets farblos und klar, und enthielten weniger Einschlüsse, als die aus der Thomasschlacke stammenden, welch letztere stets durch Metalloxyde gebräunt oder getrübt erscheinen.

In den Thomasschlacken tritt das Phosphat allerdings auch in hexagonalen Prismen, aber vorwaltend in rhombischen Tafeln, sowie in kleinen, lebhaft blauen, diamantglänzenden Krystallen,

1) Stahl u. Eisen, 1886, II.
2) Journ. Iron Steel Inst. 1897, Vol. I.
3) Stahl u. Eisen 1887, S. 557.

die nach Bücking und Link[1]) dem monoklinen Krystallsysteme angehören, auf.

Die Reihenfolge, in welcher dieselben zur Abscheidung gelangen, ist folgende:

1. Rhombische Täfelchen (werden bei der höchsten Temperatur abgeschieden);
2. hexagonale Prismen (Nadeln) (in der schon phosphatärmeren Lösung bei niederer Temperatur abgeschieden);
3. blaue, glänzende, monokline Krystalle (noch später abgeschieden).

Mit letzteren Krystallen kommen farrenkrautartige, schwarze Nadelbüschel zur Abscheidung, die nach Stead und Ridsdale[2]) aus Kalkferrat und -Aluminat bestehen.

Dies erklärt wohl auch, warum bei den Tiegelschmelzversuchen — bei denen ja lange nicht die Convertertemperatur erreicht werden konnte — keine rhombischen Täfelchen erzielt wurden.

Die Krystalle des vier- (resp. acht-) basischen Kalkphosphates zeigen ausnahmslos erhebliche Einschlüsse fremder Substanzen, wie folgende Analysen lehren:

A. Hexagonale Prismen.

Bestandteile	G. Hilgenstock %	Stead %	Bücking und Linck %
P_2O_5	34,94	33,707	36,77
CaO	57,55	53,536	53,51
MgO	—	0,486	0.40
Fe_2O_3		4,857	1,78
FeO	4,00	1,286	2,22
MnO	—	0,790	—
VO	—	1,343	—
SiO_2	3,24	3,900	3,81
S	—	0,460	Spur
Cl	—	—	Spur
Al_2O_3	—	—	1,09

1) Stahl u. Eisen 1887, S. 245.

2) L. c.

B. Rhombische Tafeln

(Nach Bücking und Linck.)

P_2O_5	38,77
CaO	59,53
MgO	Spur
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,89
MnO	starke Spur
SiO_2	0,89
S	0,28
	100,36

C. Blaue, monokline Krystalle.

Bestandteile	G. Hilgenstock %	Stead %	Bücking und Linck %
P_2O_5	30,85	29,146	31,19
CaO	57,60	56,578	57,42
MgO	—	0,738	Spur
Fe_2O_3	—	1,000	—
Al_2O_3	—	Spur	1,13
FeO	2,94	—	0,95
MnO	—	0,210	Spur
SiO_2	9,42	10,791	9,47
S	—	0,055	Spur

Alle diese Analysen entsprechen der Formel $Ca_4P_2O_9$ und zeigen, dass die Krystalle ziemlich variabel zusammengesetzte Einschlüsse enthalten.

Hier ist noch das sogenannte „Zurückgehen“ der Phosphorsäure, d. i. ein Unlöslichwerden der in Citronensäure löslichen Phosphate zu erwähnen. O. Förster[1]) fand, dass $Ca_4P_2O_9$, wenn es kurze Zeit auf eine Temperatur erhitzt wird, die um einige 100 Grad unter seiner Bildungstemperatur liegt, eine Umwandlung erleidet, indem ein grosser Teil der in Citronensäure löslichen Phosphorsäure unlöslich wird. Die unlöslichen Rückstände erwiesen sich als $(Ca_3P_2O_8)_3 . CaO$ und (bei Anwesenheit einer genügenden Menge Kieselsäure) als $(Ca_3P_2O_8)_3 . CaSiO_3$.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 13.

Während diese Umwandlung bei dem reinen Tetra-Kalkphosphat eine sehr weitgehende ist, erstreckt sie sich bei Thomasschlacken nur auf einen verhältnismässig kleinen Teil des Phosphates. Glühen in Wasserstoff bewirkt dieselbe Umwandlung wie Glühen in der Luft, nur in geringerem Masse. In letzterem Falle hat man es wohl ebenso mit einer Einwirkung der in den Gebläseflammen gebildeten Kohlensäure, als mit der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes auf andere Bestandteile der Thomasschlacke zu thun. Wahrscheinlich entsteht gleichzeitig $CaO.FeO$ oder $CaO.Fe_2O_3$. Auch FeS und $MnO.Fe_2O_3$ können an diesem Vorgange beteiligt sein ($2CaO + 2FeS + 3O = 2CaS + Fe_2O_3$ oder $2CaO + MnO.Fe_2O_3 + O = CaO.Fe_2O_3 + CaO.MnO_2$). Aber nicht nur der von $Ca_4P_2O_9$ abgespaltene, sondern auch der von Hause aus vorhandene freie Kalk geht in unlösliche Verbindungen über.

Von den übrigen in Thomasschlacken vorkommenden Bestandteilen soll bei den Oxydschlacken gesprochen werden. Einstweilen wird der Hinweis genügen, dass die Berechnung der Zusammensetzung der Thomasschlacken in der Weise erfolgt, dass man zunächst aus dem Phosphorsäuregehalte die Menge des Tetra-Calciumphosphates berechnet, während die Berechnung des Restes als Silicat- oder Oxydschlacke erfolgt.

Beispiele.

a) Basische Martinofenschlacke:

	%		%	
SiO_2 . . .	13,90;	darin Sauerstoff:	7,41	$= s$
P_2O_5 . . .	2,30;	„ „	1,30	
Al_2O_3 . . .	2,80;	„ „	1,31	
FeO . . .	24,62;	„ „	5,47	
MnO . . .	10,41;	„ „	2,34	
CaO . . .	39,50;	„ „	11,27	
MgO . . .	5,76;	„ „	2,30	

Dem 1,30 Sauerstoff der Phosphorsäure entspricht $1{,}30 \times 0{,}80 = 1{,}04$ Sauerstoff im Kalke (was zusammen $\frac{1{,}04}{4} = 0{,}26$ Mole $Ca_4P_2O_9$ giebt). Wir haben somit nach Abzug des Sauerstoffes im Kalkphosphate:

		%	
Sauerstoff in	SiO_2:	7,41	= s
„ „	Al_2O_3:	1,31	
„ „	FeO:	5,47	
„ „	MnO:	2,34	21,65 = b
„ „	CaO:	10,23	
„ „	MgO:	2,30	

$$\frac{s}{b} = 0{,}34$$

$$\frac{Mg\,O + Mn\,O + Fe\,O}{Ca\,O} = 0{,}99.$$

Berechnet man alle Thonerde auf Spinell, so findet man die Zusammensetzung der Schlacke zu:

0,26	Mole	Kalkphosphat ($Ca_4P_2O_9$)
3,71	„	Olivin (R_2SiO_4)
0,44	„	Spinell
12,48	„	freie RO-Basen.

b) Basische Martinofenschlacke:

SiO_2	13,97;	darin Sauerstoff:	7,44
P_2O_5	1,83;	„ „	1,03
Al_2O_3	5,17;	„ „	2,43
FeO	20,61;	„ „	4,58
MnO	12,12;	„ „	2,73
CaO	40,26;	„ „	11,50
MgO	6,44;	„ „	2,58

Den 1,03 Sauerstoff in P_2O_5 entspricht 0,82 Kalksauerstoff (= 0,21 $Ca_4P_2O_5$), und es verbleibt somit:

		%	
Sauerstoff in	SiO_2:	7,44	= s
„ „	Al_2O_3:	2,43	
„ „	FeO:	4,58	
„ „	MnO:	2,73	26,86 = b
„ „	CaO:	10,68	
„ „	MgO:	6,44	

$$\frac{s}{b} = 0{,}27$$

$$\frac{Mg\,O + Mn\,O + Fe\,O}{Ca\,O} = 1{,}29.$$

Die Schlacke enthält somit unter gleichen Voraussetzungen, wie früher:

0,21 Mole Kalkphosphat,
3,72 „ Olivin,
0,81 „ Spinell,
16,18 „ freie RO-Basen.

c) Basische Martinofenschlacke mit niederem Phosphorsäure-Gehalte:

	%			%
SiO_2	23,77;	darin	Sauerstoff:	12,66
P_2O_5	0,379;	„	„	0,213
Al_2O_3 . . .	1,34;	„	„	0,63
Fe_2O_3 . . .	2,59;	„	„	0,77
FeO	14,24;	„	„	3,16
MnO . . .	29,06;	„	„	6,46
CaO	11,22;	„	„	3,21
MgO	16,90;	„	„	6,76
S	0,175, an Ca gebunden angenommen.			

Den 0,213 P_2O_5 = Sauerstoff entsprechen 0,16 Kalksauerstoff; es verbleibt somit:

	%	
Sauerstoff in SiO_2:	12,66 = s	
„ „ Al_2O_3:	0,63	20,83 = b
„ „ Fe_2O_3:	0,77	
„ „ FeO:	3,16	
„ „ MnO:	6,46	
„ „ CaO:	3,05	
„ „ MgO:	6,76	

$$\frac{s}{b} = 0,61$$

$$\frac{MgO + MnO + FeO}{CaO} = 5,37.$$

Die Schlacke besteht somit aus:

0,04 Molen Kalkphosphat,
6,33 „ Olivin,
0,47 „ Spinell und Magnetit,
5,29 „ freien RO-Basen.

d) Thomasschlacke:

	%			%
SiO_2	11,71;	darin	Sauerstoff:	6,24
P_2O_5	18,15;	„	„	10,23
Al_2O_3 . . .	1,01;	„	„	0,47
Fe_2O_3 . . .	2,78;	„	„	0,83

	%			%
Fe O	7,19;	darin	Sauerstoff:	1,60
Mn O	4,05;	„	„	0,91 — 0,05 = 0,86
Ca O	48,19;	„	„	13,77
Mg O	6,38;	„	„	2,50
S	0,09;	entsprechend	„	0,05

Den 10,23 $P_2\,O_5$ = Sauerstoff entsprechen 8,18 Kalksauerstoff (2,05 $Ca_4\,P_2\,O_9$), und es verbleibt somit:

	%	
Sauerstoff in $Si\,O_2$:	6,24	= s
„ „ $Al_2\,O_3$:	0,47	
„ „ $Fe_2\,O_3$:	0,83	
„ „ $Fe\,O$:	1.60	
„ „ $Mn\,O$:	0,86	11,85 = b
„ „ $Ca\,O$:	5,59	
„ „ $Mg\,O$:	2,50	

$$\frac{s}{b} = 0{,}53$$

$$\frac{Mg\,O + Mn\,O + Fe\,O}{Ca\,O} = 0{,}89.$$

Man erhält somit für die mineralogische Schlackenzusammensetzung:

2,05	Mole	Kalkphosphat,
3,12	„	Olivin,
0,43	„	Spinell und Magnetit,
3,87	„	freie *R O*-Basen.

NB. Die Berechnung von Spinell und Magnetit aus der Gesamtsumme an $Al_2\,O_3 + Fe_2\,O_3$ ist strenge genommen nicht richtig, kann aber immerhin als Annäherung betrachtet werden.

In den kalkfreien Frischschlacken, z. B. Puddelschlacken, ist das Verhältnis etwas anders. Die Menge des Kalkes reicht nämlich nicht zur Bindung der ganzen vorhandenen Phosphorsäure hin; es muss daher die Hauptmenge dieser Säure an andere Basen gebunden sein. Gewisse Erscheinungen sprechen dafür, dass da in erster Linie *Mn O* in Betracht kommt. So ergab die Analyse dreier Puddelschlacken, welche bei Verwendung derselben Rohmaterialien in drei verschiedene Öfen gefallen waren:

	% I.	% II.	% III.
SiO_2	16,75	14,08	14,89
Fe_2O_3	16,00	28,61	17,79
FeO	33,84	30,93	50,36
MnO	26,29	20,59	13,18
CaO	1,34	1,27	0,92
MgO	0,57	0,49	0,49
P_2O_5	4,65	3,60	1,90
MnS	0,76	0,52	0,57

Berechnet man sich das Verhältnis $\frac{MnO}{P_2O_5}$, so erhält man

I.	II.	III.
5,56	5,69	6,90

Der Phosphorsäuregehalt ist also dem Mangangehalte nahezu proportional.

Noch deutlicher wird dies, wenn man neben dem MnO auch CaO berücksichtigt. Man hat dann für den Sauerstoff in

	I.		II.		III.	
MnO	5,93	6,31	4,64	5,00	2,97	3,23
CaO	0,38		0,36		0,26	
P_2O_5	2,62		2,03		1,07	

und das Sauerstoffverhältnis in

$$\frac{MnO + CaO}{P_2O_5} = 2{,}41 \qquad 2{,}46 \qquad 3{,}01.$$

Reicht auch das MnO nicht hin, um alle P_2O_5 zu binden, so wird wahrscheinlich der FeO in Wirksamkeit treten.

Während nun mit Sicherheit nachgewiesen ist, dass in Phosphatschlacken nur das Kalkphosphat, $Ca_4P_2O_9$, auftritt, schwanken die Ansichten bezüglich der vorhandenen FeO- und MnO-Phosphate; manche glauben, dass dieselben dreibasisch[1]) seien, also der Formel $Mn_3P_2O_8$ und $Fe_3P_2O_8$ entsprechen, während andere auch hier für das Auftreten vierbasischer[2]) Phosphate ($Mn_4P_2O_9$ und $Fe_4P_2O_9$) stimmen. Glücklicherweise ändert dies an den Resultaten der Schlackenberechnung nicht viel. In ersterem Falle findet man nämlich die dem P_2O_5-Sauerstoff entsprechende Menge

1) Oder eigentlich sechsbasisch.
2) Richtiger achtbasischen.

an Basensauerstoff durch Multiplikation des ersteren mit dem Faktor 0,6, während man im zweiten Falle den Faktor 0,8 wählen muss. Die Anzahl der Mole Phosphat bleibt hierbei ungeändert und nur die Menge des für die Silicate übrig bleibenden Basensauerstoffes wird im ersten Falle ein wenig grösser.

Ein Beispiel wird dies deutlich machen, wozu wir die erste der oben angeführten Puddelschlacken-Analysen wählen wollen.

		%
Sauerstoff in	$Si O_2$:	8,92
„ „	$Fe_2 O_3$:	4,80
„ „	$Fe O$:	7,52
„ „	$Mn O$:	5,93
„ „	$Ca O$:	0,38
„ „	$Mg O$:	0,23
„ „	$P_2 O_5$:	2,62

Dem 0,38 Kalksauerstoff entsprechen 0,48 $P_2\ O_5$-Sauerstoff; es bleiben somit noch: 2,62 — 0,48 = 2,14 $P_2\ O_5$-Sauerstoff von $R\,O$-Basen zu binden.

Nehmen wir zunächst an, dass auch hier achtbasische Phosphate gebildet werden, so entsprechen dem 2,14 $P_2\ O_5$-Sauerstoff 1,71 $R\,O$-Sauerstoff und es verbleibt:

		%	
Sauerstoff in	$Si O_2$:	8,92	= s
„ „	$Fe_2 O_3$:	4,80	16,77 = b
„ „	$Fe O$:	7,52	
„ „	$Mn O$:	4,22	
„ „	$Mg O$:	0,23	

$$\frac{s}{b} = 0{,}53.$$

Hieraus berechnet sich die

Schlackenzusammensetzung:

0,10 Mole Kalkphosphat ($Ca_4\,P_2\,O_9$),
0,43 „ Manganphosphat ($Mn_4\,P_2\,O_9$),
4,46 „ Olivin,
1,60 „ Magnetit,
1,45 „ freie $R\,O$-Basen.

Nehmen wir hingegen die Existenz eines sechsbasischen Manganphosphates an, so entsprechen dem 2,14 $P_2\ O_5$-Sauerstoff 1,28 $R\,O$-Sauerstoff, und es verbleibt:

		%	
Sauerstoff in	SiO_2:	8,92	$= s$
„ „	Fe_2O_3:	4,80	17,20 $= b$
„ „	FeO:	7,52	
„ „	MnO:	4,65	
„ „	MgO:	0,23	

$$\frac{s}{b} = 0{,}52.$$

Hieraus berechnet sich die

Schlackenzusammensetzung:

0,10 Mole Kalkphosphat ($Ca_4 P_2 O_9$),
0,43 „ Manganphosphat ($Mn_3 P_2 O_8$),
4,46 „ Olivin,
1,60 „ Magnetit,
1,88 „ freie RO-Basen.

FÜNFTES KAPITEL.

Oxydschlacken.

Über die nähere Zusammensetzung der Oxydschlacken ist sehr wenig bekannt. Dass die Sesquioxydbasen mit den Monoxydbasen Verbindungen eingehen, ist sicher. Während aber die meisten für diese Verbindungen die Formel $RO.R_2O_3$ aufstellen, nehmen Stead und Ridsdale[1]) die Verbindungen $CaO.Al_2O_3$; $(CaO)_3 \cdot Fe_2O_3$ und $(CaO)_3 Fe_3O_4$ als existierend an. Die letzteren fanden, wie schon erwähnt, in den Thomasschlacken zwei Formelemente der folgenden Zusammensetzung:

a) schwarze, magnetische Nadeln: 10 % $CaO.Al_2O_3$ + 45 % $(CaO)_3 Fe_3O_4$ + 33,5 $(CaO)_3.Fe_2O_3$;

b) nicht magnetische schwarze Krystalle 15 % $CaO.Al_2O_3$ + 73 % $(CaO)_3.Fe_2O_3$.

Die theoretische Möglichkeit der Verbindungen $RO.R_2O_3$ sowohl als $(RO)_3.R_2O_3$ kann nicht bestritten werden, indem selbe durch nachfolgende Konstitutionsformeln dargestellt werden können:

```
O = Al — Al = O
     \   /
     O   O
      \ /
      Ca
```

1) Stahl u. Eisen 1887, S. 557.

und

$$\begin{array}{c} Ca < {}^{O}_{O} > Fe - Fe < {}^{O}_{O} > Ca \\ \backslash \quad / \\ O \quad O \\ \backslash / \\ Ca. \end{array}$$

Für die angenommene Verbindung $(CaO)_3 . Fe_3 O_4$ endlich liesse sich die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{c} Ca < {}^{O}_{O} > Fe - Fe - Fe = O \\ \backslash \quad \wedge \quad / \\ O \quad O \; O \quad O \\ \backslash / \qquad \backslash / \\ Ca \qquad Ca \end{array}$$

aufstellen. Es ist aber auch eben so gut möglich, dass — entsprechend dem Spinell u. s. w. — thatsächlich nur die Verbindung $RO . R_2 O_3$ existiert, die aber mit überschüssigen Mengen RO sowohl als $R_2 O_3$ zusammen krystallisieren kann. Für letztere Annahme sprechen auch die in der Natur vorkommenden Magneteisensteine u. s. w., in denen (gegenüber der Formel $RO . R_2 O_3$) sowohl Monoxydbasen als Sesquioxyde im Überschusse vorkommen.

Zur Entscheidung dieser Fragen sind eingehende Studien, namentlich der Schmelzkurven derartiger Schlacken erforderlich. Einstweilen wird es aber für die Zwecke der Praxis hinreichen, diese Schlacken als Gemenge (resp. Lösungen) von $RO . R_2 O_3$ und RO (bezw. $R_2 O_3$) anzusehen.

Selbstredend können diese Schlacken neben den erwähnten Verbindungen auch geringere Mengen von Phosphaten, Sulfiden und Fluoriden enthalten.

Eine besondere Klasse von Oxydschlacken, mit der wir uns später noch eingehender zu beschäftigen haben werden, tritt in Eisenlegierungen unter gewissen Umständen in Form von Einschlüssen auf. Charakteristisch für dieselben ist der Mangel an Sesquioxyden (zufällig beigemengte Thonerde etwa abgerechnet), was daher rührt, dass dieselben durch den benachbarten Überschuss an Metall sofort zu Monoxyden reduziert werden.

Diese Einschlüsse bestehen aus einem Gemenge von Monoxyden mit Silicaten und Monosulfiden; doch können unter Umständen

die Silicate sehr zurücktreten. Natürlich können dieselben auch Phosphate enthalten.

Beispiele der Zusammensetzung solcher Einschlüsse enthält die folgende Zusammenstellung:

Bestandteile	I. %	II. %	III. %	IV. %	V. %
SiO_2	6,01	8,33	10,00	21,44	27,81
P_2O_5	—	—	—	0,54	0,84
Al_2O_3	0,49	—	Spur	0,83	0,28
FeO	29,27	—	22,60	24,25	17,19
MnO	59,65	59 61	67,36	24,73	24.71
CaO	0,91	—	—	17,24	14,41
MgO	0,33	—	—	9,58	19,21
Mn	2,16	—	} 3,10	} 1,02	0,24
S	1,26	—			0,14
Summe	100,08	—	103,56	99,63	104,83

NB. Dass die Summen dieser Analysen teilweise ziemlich stark von 100 abweichen, rührt offenbar von den ausserordentlich kleinen Probemengen her, die der Analyse zur Verfügung standen.

Der Sauerstoffgehalt obiger Schlacken ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sauerstoff in	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	3,20	4,44	5,33	11,42	14,81
P_2O_5	—	—	—	0,30	0,47
Al_2O_3	0,21	—	Spur	0,39	0,13
FeO	6,50	—	5,02	5,39	3,82
MnO	13,44	13,43	15,18	5,57	5,56
CaO	0,26	—	—	4,93	4,12
MgO	0,13	—	—	3,83	7,68
CaO im Phosphat	—	—	—	0,24	0,38
Äquivalent dem S	0,63	—	0,56	0,19	0,07
Disponibler Basen-Sauerstoff	20.54	—	20,20	19,87	20,93
Sauerstoffverhältnis des Silicates	0,15	—	0,26	0,57	0,71

Und hieraus berechnet sich die Schlackenzusammensetzung wie folgt:

Mole	I.	II.	III.	IV.	V.
Olivin	3,20	4,44	5,33	11,42	14,81
Kalkphosphat . . .	—	?	—	0,06	0,10
Mangansulfid . . .	0,63	?	0,56	0,19	0,07
Freie *RO*-Basen . .	17,34	?	14,97	8,45	6,12

Nicht ohne Interesse dürfte folgende aus Soaking Pits stammende Schlacke sein:

	%		%
SiO_2	3,14;	darin Sauerstoff . . .	1,67
P_2O_5 . . .	0,068	„ „ . . .	0,039
Fe_3O_4 . . .	24,77	„ „ . . .	6,83
FeO	68,31	„ „ . . .	15,18
MnO . . .	1,047	„ „ . . .	0,232
CaO . . .	1,03	„ „ . . .	0,294
MgO . . .	0,83	„ „ . . .	0,332
S	0,021	entsprechend Sauerstoff	0,0105
	99,216		

$$\text{Silicierungsstufe} = \frac{1{,}67}{22{,}73} = 0{,}07.$$

Hieraus berechnet sich die

Mineralogische Schlackenzusammensetzung:

Mangansulfid	0,011
Kalkphosphat	0,008
Gehlenit $(RO)_3 (SiO_2)_2$ . . .	0,84
Magnetit	1,71
Freie *RO*-Basen	13,48

Anhangsweise muss hier noch auf den Zusammenhang hingewiesen werden, welcher zwischen den Schlacken und den feuerfesten Materialien besteht. Erstere sind nämlich relativ leicht schmelzbare Lösungen mehrerer sehr schwer schmelzbarer Körper ineinander. Die feuerfesten Materialien können somit als die

schwer schmelzbaren Glieder der Schlackenreihen aufgefasst werden. Diese rein theoretische Auffassung der Beziehungen zwischen Schlacken und feuerfesten Materialien hat jedoch auch eine gewisse praktische Bedeutung. Es geht nämlich hieraus die Regel hervor, als Ofenbaumaterialien solche feuerfeste Stoffe zu wählen, welche in den, bei den betreffenden Prozessen auftretenden Schlacken nicht oder doch nur in geringem Grade gelöst werden.

Nachtrag

zu S. 193 und 199.

Durch die inzwischen erschienene Arbeit von Bakhuis-Roozeboom[1]), welche im zweiten Teile eine eingehende Würdigung finden wird, haben die bisherigen Ansichten eine Modifikation erfahren, indem er, gestützt auf die Formel von Rothmund,[2]) eine andere Ableitung für die Molekulargrösse m des gelösten Kohlenstoffes giebt. Die Formel von Rothmund lautet:

$$t_0 - t_1 = E \frac{c_1 - c_2}{m},$$

worin t_0 den Schmelzpunkt des Eisens, t_1 die niedrigere Temperatur bedeutet, bei der eine Schmelze mit c_1 % Kohlenstoff feste Krystalle mit c_2 % Kohlenstoff ausscheidet. Gemeint sind hiermit die zuerst ausgeschiedenen Krystalle, oder, besser gesagt, diejenigen, welche bei $t_1{}^0$ mit der Schmelze c_1 im Gleichgewicht sein können.

E ist die Erniedrigungskonstante, welche gleich $\frac{0{,}02\, T^2}{W}$ ist, worin $T = 273 + t_0$ und W die Schmelzwärme in Kalorien pro Gewichtseinheit. E ist bei Abscheidung von reinem Eisen die Erniedrigung durch ein Mol Kohlenstoff, gelöst in 100 g Eisen. Alle Berechnungen, die ausgeführt sind, leiden nun an dem Mangel, dass W nicht genau bekannt ist. Setzen wir seinen Wert aber mit anderen Forschern auf 20 Kalorien, so wird $E = 3273^0$.

Nun scheint die Kurve AB (Fig. 58, S. 108) von 1600° bis 1250° C. geradlinig zu sein. Wenn nun die noch unbekannte

1) Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 4, S. 479.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie **24**, S. 705.

Kurve (für die sich bei den verschiedenen Temperaturen ausscheidenden festen Stoffe) bis 1250 auch geradlinig ist, so folgt daraus, dass der Kohlenstoff in fester sowohl wie in flüssiger Lösung die nämliche Molekulargrösse hat, und man kann letztere wie folgt berechnen:

$$m = E \frac{c_1 - c_2}{t_0 - t_1}.$$

Nun ist für $t_1 = 1250^0$ $c_1 = 2{,}85\ {}^0/_0$ (Knickung der Linie AB), und wenn die Lage der vorgenannten unbekannten Kurve richtig ist (siehe Roozeboom's Abhandlung), ist $c_2 = 1{,}50\ {}^0/_0$. Daher:

$$m = 3273 \times \frac{2{,}85 - 1{,}50}{1600 - 1250} = 12{,}62.$$

Also wäre der Kohlenstoff in flüssiger Lösung einatomig. Wenn dem so ist, so folgt aber zu gleicher Zeit, dass der Kohlenstoff in den sich zwischen 1600 und 1250° ausscheidenden Mischkrystallen auch im einatomigen Zustande sich befindet.

An dieser Stelle sei die auf S. 193 und 200 benutzte Gleichung von Heycock und Neville in ihrer richtigen Gestalt gegeben:

$$M = \frac{0{,}0198}{w} m \frac{(T-t)^2}{t},$$

wonach sich die Werte von M und n folgendermassen richtigstellen:

m	M	n
1,01	21,450	1,788
1,52	21,059	1,755
1,83	21,264	1,772
2,46	20,086	1,674
2,88	19,296	1,608
3,52	18,903	1,575
4,49	18,617	1,551

Ebenso erhält man auf S. 200

$$M = 298{,}90$$
$$n = 6{,}63$$

und für die Formel des Carbides: $1{,}66\ CFe_3$.

Litteratur.

I. Lösungstheorie u. s. w.

a) Grössere Werke.

Nernst, W. Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. 2. Aufl. Stuttgart 1898.

Ostwald, W. Grundriss der allgemeinen Chemie. 3. Aufl. Leipzig 1899

Van't Hoff, J. H. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. 3 Hefte, I. Braunschweig 1898—1900.

b) Abhandlungen.

Bodländer, G. „Constitution einiger Legirungen". Berg- u. hüttenm. Ztg. 1897, Nr. 34 u. 39.

Dieterici (Osmotischer Druck in concentrirteren Lösungen). Wied. Ann. **52**, S. 263.

Evans, Th. (Osmotischer Druck in concentrirteren Lösungen). Zeitschrift f. phys. Chemie **14**, S. 409.

Heycock, C. T. und Neville, F. H. „The molecular weights of metals when in solution." Journ. Chem. Soc. 1890, **57**, p. 376.

— — „On the lowering of the freezing points of Cadmium, Bismuth and Lead when alloyed with other metals." Journ. Chem. Soc. 1892, p. 888.

Hinink, D. H. „Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat." Zeitschr. f. phys. Chemie **32**, S. 537.

Jüptner, H. v. „Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegirungen." St. u. E. 1899, Nr. 1.

Kamensky (Leitungsfähigkeit). Phil. Mag. **17**, p. 270.

Le Chatelier, H. Bull. Soc. d'Encour. 1895, p. 569.

— (Thermische Ausdehnung). Compt. Rend. 12. Juni 1899; The Metallographist II, p. 334.

Liebenow. „Der elektrische Widerstand der Metalle." Zeitschr. f. Elektrochemie 1897, **4**, S. 201.

Liebenow (Constitution des Quecksilbers). Zeitschr. f. Elektrochemie 1894, 4, S. 515.
Osmond, F. „Die Mikrographie als Prüfungsmethode betrachtet.“ Baumaterialkunde II, S. 69.
Régnault (spec. Wärme). Ann. chim. phys. (2) 73, p 5.
Reinders, W. „Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 32, p. 494.
Roberts-Austen (Diffusion von Metallen). Phil. Trans. Roy. Soc. 1896, 187 A, p. 383.
Roozeboom. „Über die Hydrate des Eisenchlorides.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 10, S. 477.
— „Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Konglomerate.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 28, S. 494.
— „Erstarrungspunkt der Mischkrystalle zweier Stoffe.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 30, S. 385.
— „Umwandlungspunkt bei Mischkrystallen.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 30, S. 413.
Rothmund, Victor (Lösungstheorie und feste Lösungen). Zeitschr. f. phys. Chemie 1897, S. 705.
Van Bijlert (feste Lösungen). Zeitschr. f. phys. Chemie 8, p. 343.
Van der Waals. Archives des Sciences néerlandaises 1899.
Van Eijk, C. „Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat.“ Zeitschr. f. phys. Chemie 30, p. 430.

II. Mikrographie.

a) Grössere Werke.

Behrens, H. „Die Mikrostructur von Metallen und Legirungen.“
— „Mikrochemische Analyse.“
Wedding, H. „Handbuch der Eisenhüttenkunde.“ 1. Bd. 1. Theil.

b) Abhandlungen.

Abel, Friedrich (Wert der mikroskopischen Untersuchung von Eisen und Stahl). Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 23.
— (Bemerkungen zu einer Arbeit von Osmond). Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 27 u. 102.
Andrews, Thomas (Mikrometallographie des Eisens). Proc. Royal Soc. 58, p. 59.
— (Discussion einer Arbeit Arnold's). Proc. Inst. Civ. Eng. 123, p. 183.
— (Mikroskop. Untersuchung von Stahlschienen und Propellerachsen). Eng. 61, p. 91.
— (do.) Eng. 62, p. 35, 68, 118.
— (do.) Ind. and Iron 22, p. 167.

Andrews, Thomas (do.) Eng. **63**, p. 265, 499, 840; **64**, p. 99, 249, 298, 455, 676; **65**, p. 7, 201.

Arnold, J. O. Werth der mikroskopischen Untersuchung. Journ. Iron Steel Inst. 1890, II, p. 209.

— The physical influence of elements on iron. Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 124; St. u. E. **14**, p. 523. (Ledebur.)

— „The micrographic Analysis of Metals." Iron Coale Trade Rev. 31. Jänner 1896.

— „The micrographic Structure of Metals." Eng. **61**, p. 576.

— „The micrographic Analysis of Metals." The Min. Ind. **5**, p. 697.

— The Allotropic Theory and the Hardening Power of Low-carbon Steel. The Metallographist I, p. 358.

— The Micro-Chemistry of Cementation. Journ. Iron Steel Inst. 1898, II; The Metallographist II, p. 56.

— The Relation between the Hardening Power and the Retardations of Low-carbon Steel. The Metallographist II, p. 165.

— und Andrew, M'William. The Diffusion of Elements in Iron. Journ. Iron Steel Inst. 1899, I; The Metallographist II, p. 278.

Bayles, J. C. „Microscopic Analysis of the Structure of Iron and Steel." Trans. Am. Inst. Ming. Eng. XI, p. 261.

Behrens, H. Die Mikrostructur von hartem Stahl. Kgl. Akad. d. W. Amsterdam; Nature **45**, p. 48.

— Die Mikrostructur von getempertem Stahl und Gusseisen. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. **10**, p. 261.

— Rev. gén. d. sciences pures et appl. **3**, p. 343.

— Über Cementstahl, Ferrochrom, Ferrowolfram, Chromstahl und Wolframstahl. Fresenius' Zeitschrift **33**, p. 513.

Bessemer, H. (Eigenschaften schmiedb. Eisens aus der Structur abgeleitet.) Journ. Iron. Steel Inst. 1885, I, p. 200; 1886, I, p. 145.

Brinell, J. A. A graphical Representation of the Changes of Fracture and Carbon in Steel. The Metallographist II, p. 129.

— Die Texturänderungen vom Stahl beim Härten und Abkühlen. Jernkont. Ann. 1885, **40**, p. 9.

Charpy, G. Apparate zur mikroskopischen Untersuchung undurchsichtiger Körper. Rev. gén. d. sc. pure et appl. **7**, p. 1260.

— Mikroskopische Untersuchung von Metalllegirungen. Bull. Soc. d'Encour. März 1897; Metallographist I, Nr. 2.

Chernoff, D. The Structure of Cast Steel Ingots. Proc. Inst. Mech. Eng. Jänner 1880.

— The Manufacture of Steel and the Mode of Working it. Proc. Inst. Mech. Eng. April 1880.

Christy, Thomas. A Noval Form of Microscopic Illuminator. Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, p. 719.

Cleland, W. M. Mikroskopy of Iron and Steel. Eng. **63**, 26. Febr. 1897.

Dolliak, O. Notizen über die Mikroskopie der Metalle. Mitthlg. üb. Gegst. d. Art. u. Gen. W. 1883, S. 467.

Dudley, P. H. Microscopic Structure of Steel. Journ. N. Y. Microsc. Soc. Oct. 1891.

Ewing und Rosenhain. The crystalline Structure of Metals. Phyl. Trans. **193,** p. 353; The Metallographist III, p. 94.

Frémont, Ch. Über ein Special-Mikroskop zum Studium undurchsichtiger Körper. Compt. Rend. **121,** p. 321.

Garrison, F. Lynwood. The microscopic Structure of Iron and Steel. Trans Am. Inst. Ming. Eng. **14,** p. 64.

— The microscopic Structure of Car Wheel Iron. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **14,** p. 913.

— Microscopic Structure of Steel-Rails. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **10,** p. 761.

— The microscopic Structure of Iron and Steel. Journ. Franklin Inst. **123,** p. 181.

Guillemin, G. Mikroskopische Untersuchung von Legirungen. Compt. Rend. **115,** p. 232.

Hadfield, R. A. Microscopic Examination of Iron and Alloys. The Min. Ind. **4,** p. 427.

Heyn, E. Mikrostructur des Stahles. Stahl u. Eisen 1899, 1. u. 15. August.

Hill, Albert F. The Breaking of the Walking Beam Strap of Steamer „Kaaterskill“. Iron Age 30, Nr. 15, p. 1, 3, 5, 7, 9.

— Krystallisation of Iron and Steel. Iron Age **31,** Nr. 1, p. 1, 3.

Howe, H. M. Microscopic Study of Polished Sections of Iron and Steel. (Metallurgy of Steel, 13. Kapitel).

— Note on Manganese Steel. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **21,** p. 625.

— The Microstructure of Steel. Eng. Ming. Journ. **57,** p. 531.

— The Hardening of Steel. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **27,** 1897.

— The Allotropic Theory and the Hardening Power of Low-carbon Steel. The Metallographist II, p. 77.

— The critical ranges in iron and steel. The Metallographist II, p. 257.

— The Structure of Steel. The Metallographist II, p. 165.

— Journal of applied Microscopy. (Seit 1898).

Jüptner v. Jonstorff, Hanns. (Über Austenit.) Journ. Iron Steel Inst. 1898—1900.

Kreutzpointner, P. The Microscopic Structure of Iron and Steel. Iron Age **49,** p. 1224.

— Steel as viewed by the engineer. Digest of phys. tests. 3. p. 22.

Kupelwieser, F. Die Mikrostructur des Eisens. Österr. Zeitg. f. Berg- u. Hütten-Wesen **38,** p. 299, 309.

Lau, F. C. Microstructure of Steel quenched from the Meting-Point. The Metallographist III, p. 244.

Le Chatelier, H. Über mikroskopische Metallographie. Bull. Soc. d'Encour. (5. Serie) I, p. 559.

— Der gegenwärtige Stand der Härtungstheorien. Rev. gén. d. sc. Jänner 1897; The Metallographist I, p. 52.

— Neue Mikroskop-Type zur Untersuchung undurchsichtiger Körper. Rev. gén. d. sc. 30. Jänner 1897; The Metallographist I, p. 83.

Ledebur, A. (Der physikal. Einfluss der Elemente auf Eisen.) Stahl u. Eisen **14,** S. 523.

— (Härtungstheorien.) Stahl u. Eisen **17,** S. 436.

— (Die mikrograph. Untersuchung der Metalle.) Stahl u. Eisen **17,** S. 302.

Le Verrier, V. Über die mikrographische Untersuchung von Metallen. Supl. Rev. ind. de l'Est. 31. Mai 1896.

Ljamin, N. N. Mikrostruktur und mech. Eigenschaft von Stahl. Zap. Imp. Russk. Techn. Obschtsch. 1897. Chem.-Ztg. Rep. **21,** S. 205.

Martens, A. Mikroskopische Untersuchung von Eisen. Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. **21,** S. 11, 205, 481; **24,** S. 397.

— Anwesenheit fehlerhafter Struktur in Schienen-Stahl. Glaser's Ann. 1880, S. 476.

— Mikroskop zur Untersuchung von Metallen. Stahl u. Eisen **2,** S. 423.

— Über die mikroskop. Untersuchung von Eisen. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1882, S. 233.

— Beschreibung einer Sammlung von 120 Schliffen. Berlin 1884.

— Mikroskop. Untersuchung von Schmiedeeisen und Stahl. Stahl u. Eisen **7,** S. 235.

— Über die mikroskop. Untersuchung der Struktur des Eisens. Stahl u. Eisen **9,** S. 393.

— Mikroskopische Einrichtung der kgl. mech.-techn. Versuchsanstalt. Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. 1891, Heft 6, S. 278.

— Die Struktur von Schienenköpfen. Stahl u. Eisen **12,** S. 406, 530.

— Die mikroskop. Untersuchung von Eisen (Draht). Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. 2. Th.; Stahl u. Eisen **12,** S. 672.

— Über verschiedene mikroskop. Untersuchungen von Eisen und Stahl, ausgeführt an der mech.-techn. Vers.-Anst. Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. **10,** S. 57.

— Mikroskop. Untersuchung von Metallen. Glaser's Ann. **30,** S. 201.

— Mikroskop. Untersuchg. von Metallen. Verh. d. Ver. Eisenbahnkde. 1892, S. 67.

— The Microstructure of Ingot Iron in Cast Ingots. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **23,** p. 37.

— Methoden zur Herstellung polirter Flächen von Eisen und Stahl. Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 316.

— Die Mikroskopie der Metalle beim Ingenieur-Congress in Chicago. Stahl u. Eisen **14,** S. 758.

— Reproduction von 57 Mikrophotographien verschiedener Eisensorten. Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. **11,** S. 247.

— Allgemeine Methode zur mikrograph. Analyse von Stahl (Osmond). Stahl u. Eisen **15,** S. 954.

— Bericht der Subcommission 15 der 4. permanenten Commission zur Vereinheitlichung der Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien. Zürich 1895.

— Untersuchungen über den Einfluss der Walztemperatur auf die Festigkeitseigenschaften und die Mikrostructur an Flussstahlschienen. Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. **14,** Heft 2, S. 89.

Martens, A. Mikrostructur und Krystallisation von Roheisen. Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. **24,** S. 397.

— und Sauveur (Discussion über Ferrit und Perlit). Stahl u. Eisen **15,** S. 544.

Metallographie. Eng. Ming. Journ. **58,** p. 225.

Metallographist, The. Zeitschrift für Mikrographie der Metalle. Herausgegeben von Alb. Sauveur. Boston (seit 1898).

Mikroskopische Untersuchung der Metalle. Stahl u. Eisen **6,** S. 369.

Moldenke, R. The microscope in the study of Iron. Iron Trade Rev. Oct. 1897, S. 19.

Mukai Teskichi. Studien über die analytische, chemische und mikroskopische Untersuchung von Manganstahl. Tokio 1892.

Osmond, F. Structur des Stahles. El Lumière **35,** p. 256.

— Note on the Microstructure of Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 100.

— Micrographic Metallography. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **22,** p. 243.

— Über Anwendung des Polirens beim Studium der Structur der Metalle. Compt. Rend. **118,** p. 807.

— Beitrag zum Studium der Structur des Stahles. Compt. Rend. **119,** p. 329.

— Methoden zur Herstellung polirter Flächen von Eisen und Stahl. Journ. Iron. Steel Inst. 1894, I, p. 316.

— Bericht der französischen Commission zur genaueren Prüfung von Constructions-Materialien. Compt. Rend. — Journ. Iron Steel Inst. 1894, II, p. 441.

— Die mikroskopische Analyse des Stahles. Bull. Soc. d'Encour.; Eng. Ming. Journ. **59,** p. 79.

— Allgemeine Methode zur mikrographischen Analyse von Kohlenstoffstahl. Bull. Soc. d'Encour. **113,** 1895, p. 480.

— Über das Anlassen von extra hartem Stahl. Compt. Rend. **121,** p. 684.

— Über mikroskopische Metallographie. Ber. d. Comm. zur Prüfung von Constructions-Materialien. Paris 1895, p. 7.

— Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123,** p. 243.

— Über die Härtung des Stahles. Journ. Iron Steel Inst. 1896, I, p. 209.

— Anwendung der mikroskopischen Metallographie bei der Erzeugung von Stahlschienen. Ann. d. Mines **8,** p. 153.

— Currente Härtungstheorien. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **27,** 1897.

— Die Metallographie als Prüfungsmethode betrachtet. Baumaterialkunde 1897, II.

— Mikroskopische Hilfsapparate für Metallographen. Journ. Iron Steel Inst. 1897 I, p. 54.

— Kohlenstoff und Eisen Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 142.

— Bezeichnung der kritischen Punkte von Eisen und Stahl. The Metallographist I, p. 271.

— The Relation between the Hardening Power and the Retardations of Low-carbon Steel. The Metallographist II, p. 79.

Osmond, F. Über die Krystallographie des Eisens. Ann. d. Mines, Jänner 1900; The Metallographist III, p. 181.
— The Segregation of Cementite. The Metallographist I, p. 356.
— Microstructur von Eisen-Nickel-Legirungen. Compt. Rend. 9. Mai 1898; The Metallographist II, p. 69.
— What is the inferior limit of the critical point A_2? The Metallographist II, p. 169.
— On the influence of low temperatures upon certain steels. The Metallographist II, p. 261.
— und Cartaud, G. New Reagents for the Micrographic Study of Carburized Irons. The Metallographist III, p. 1.
Osmond und Werth. Théorie cellulaire. Compt. Rend. 100, p. 450.
— — Théorie cellulaire. Ann. d. Mines. 8. Serie, 8, S. 5.
Percy, John. Über den Wert starker Vergrösserungen beim Studium der Mikrostructur von Metallen. Journ. Iron Steel Inst. 1886 I, p. 8.
Perillon, F. Mikroskopische Metallographie des Stahles. Bull. Soc. Ind. Min. 12 (1898), p. 469.
Rice, F. S. Microstructural Characteristic of Steel. Trans. Am. Microscop. Soc. Aug. 1897.
Ripper, W. Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 246.
Risdale, C. H. Practical Microscopic Analysis for use in the Steel Industries. Journ. Iron Steel Inst. 1899, II; The Metallographist III, p. 64.
Roberts-Austen, W. C. Bemerkungen über die Mikrostructur des Stahles. Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 101.
— Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 192.
— Currente Härtungstheorien. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **27**, 1897.
— Hilfsmittel der Mikroskopie. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, p. 54.
— Mikrostructur der Metalle und Legirungen. 4. Aufl. London 1898.
— Legirungen. The Metallographist I, p. 342.
— Fifth Report of the Alloys Research Committee. Proc. Inst. Mech. Eng. 1899, 2. Febr.
— und Osmond, F. On the Structure of Metals, its Origin and Causes. Phil. Trans. Royal Soc. **187**, p. 417; Bull. Soc. d'Encour. 5. Ser. I, p. 1136.
Saniter, E. H. Hilfsmittel der Mikroskopie. Journ. Iron Steel Inst. 1897 I, p. 54.
— Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897 II, p. 115.
Sauveur, Alb. Microstructure of Steel. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **22**, p. 546.
— Mikroskopische Metallographie. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **23**, p. 653.
— Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 250.
— Further notes on the hardening of steel. Journ. Iron Steel Inst. 1896, I, p. 170.
— The Microstructure of Steel and the Current Theories of Hardening. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **26**, p. 863, **27**, 1897.

Sauveur, Alb. Missing Carbon. Journ. Iron Steel Inst. 1896, II, p. 191.
— Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 145.
— Microscopic Examination of Iron and Steel. Eng. Ming. Journ. **63**, p. 662; **64**, p. 69, 215, 517.
— The Relation between the Structure of Steel and its thermal and mechánical Treatment. The Metallographist II, p. 264.
— The Constitution of hardened Steel. The Metallographist II, p. 305.
— The Microstructure of Coke and Charcoale Pig Iron. The Metallographist III, p. 154.
— The Progress of Metallography in 1898. The Metallographist II, p. 1.
— und Howe, H. M. Relation between Temperature and Grain of Steel. Eng. Ming. Journ. **60**, p. 537.

Schild, H. Die neuesten Forschungen auf dem Gebiete der mikroskopischen Untersuchung von Stahl und Eisen. Stahl u. Eisen **8**, p. 90.

Scott, R. G. Kohlenstoff und Eisen. Proc. Civil-Eng. **123**, p. 253.
— Härtungstheorien. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **27**, Febr. 1897.
— Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 150.

Seaton, A. E. Die Ursache misteriöser Brüche im Stahl. Eng. **61**, p. 429, 486.

Sorby, H. C. On a new Methode of Illustrating the Structure of various Kinds of Steel by Nature Printing. Sheffield Lit. and Phil. Soc. Febr. 1864.
— On Microscopical Photographs of various Kinds of Iron and Steel. Brit. Ass. Rep. 1864, 2. Theil, p. 189.
— On the Microscopical Structure of Meteorites and Meteoric Iron. Proc. Royal Soc. **13**, p. 333.
— On the Microscopical Structure of Iron and Steel. Eng. **54**, p. 308.
— (Eigenschaften des schmiedbaren Eisens und Mikrostructur.) Journ. Iron Steel Inst. 1885, I, p. 203.
— On the Application of Very High Powers to the Study of Microscopical Structures of Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1886, I, p. 140.
— On the Microscopical Structure of Iron and Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1887, I, p. 255.
— Microscopical Analysis of Iron and Steel. Eng. **51**, p. 73.
— (beschreibt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Microstructur von Eisen und Stahl). Ind. **13**, p. 466.

Stead, J. E. Methode of Preparing Polished Surfaces of Iron and Steel for Microscopic Examination. Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 292.
— (Kohlenstoff und Eisen). Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 185.
— Micrometallurgy of Iron and Steel. Proc. Cleveland Inst. of Eng. Dez. 1895, p. 53.
— Microscopical Examination of Malleable Castings. Proc. Cleveland Inst. of Eng. Dez. 1895, p. 79.
— Microchemical Examination of Old Steel Rails and Tires. Iron Steel Trades Journ. 19. Dez. 1896.
— Microscope Accessories for Metallographists. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, p. 42.

Stead, J. E. Micrometallography. Journ. West of Scotland Iron Steel Inst. **4,** p. 23.
— Microchemical Examination of Rails. Journ. West of Scotland Iron Steel Inst. **4,** p. 25.
— (Kohlenstoff und Eisen.) Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 151.
— The crystalline Structure of Iron and Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1898, I; The Metallographist, I, p. 289.
— Brittleness produced in soft Steel by Annealing. Journ. Iron Steel Inst. 1898, II; The Metallographist II, p. 85.
— Practical Metallography. Proc. Cleveland Inst. Eng. 26. Febr. 1900; The Metallographist III, p. 220.
Stein, Siegfried. Über die Mikrostructur des Eisens und die Formen des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl. Stahl u. Eisen **8,** p. 595.
Tucker, A. E. (Methoden zur Herstellung polirter Flächen.) Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 317.
Wedding, H. The properties of Malleable Iron, deduced from its Microscopic Structure. Journ. Iron Steel Inst. 1885, I, p 187.
— Mikrostructur des verbrannten Eisens. Stahl u. Eisen **6,** p. 633.
— The Difference in the Microscopical Structure of Charcoal and Coke Pig Irons. Journ. U. St. Ass. of Charcoal Iron Workers **7,** p. 120.
— Mikrostructur von Panzerplatten. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl.; Stahl u. Eisen **6,** S. 815.
— Die Mikrostructur von Eisen. Stahl u. Eisen **7,** S. 82.
— Über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Microstructur von Telegraphendrähten und ihrem Leitungsvermögen. Mitthlg. d. kgl. techn. Vers.-Anst. 1888, I, S. 6.
— Über Mikrophotographie von Eisen. Stahl u. Eisen **9,** S. 263.
— (Über die Anwendung des Mikroskopes in deutschen Hüttenlaboratorien.) Journ. Iron Steel Inst. 1890, II. p. 558.
— Structur der Schienenköpfe. Stahl u. Eisen **11,** S. 879.
— Mikrostructur des Eisens. Berlin 1891.
— Structur der Schienenköpfe. Stahl u. Eisen **12,** S. 530.
— Praktische Anwendung der Mikroskopie des Eisens. Stahl u. Eisen **13,** S. 974.
— Neue Apparate zur Photographie von Eisenschliffen. Stahl u. Eisen **14,** S. 857.
— Mikroscopische Schliffe. Stahl u. Eisen **15,** S. 507.

III. Chemische Zusammensetzung der Eisenlegierungen.

a) Grössere Werke.

Carnot, Ad. Methoden der Analyse von Schmiedeeisen, Roheisen und Stahl. Paris 1896.
Howe, M. „Metallurgy of Steel."
Jüptner, H. v. „Die Kohlenstoffformen im Eisen". Stuttgart 1896.

Jüptner, H. v. „Compendium der Eisenhüttenkunde." Wien 1896.
— Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium. Leipzig 1896.
Ledebur, A. Handbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1899.
Sauveur, Alb. Die Mikrostructur des Stahles und die currenten Härtungstheorien. Übersetzt von H. v. Jüptner. Leipzig 1898.
Wedding, H. Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Braunschweig.

b) Abhandlungen.

Abel, F. Carbon in steel. Eng. 39, p. 150, 200.
Allen, A. H. Further experiments on the existence of Nitrogen in Iron and Steel. Iron 16, p. 132.
Arnold, J. O. „On the Influence of Carbon on Iron." Stevens Ind. 13, Nr. 2, p. 199.
— (Kohlenstoff im Eisen.) Min. of Proc. Inst. Civil Eng. 123, p. 127.
— „The Influence of Carbon on Iron." Proc. Inst. Civ. Eng. 123, p. 127.
— The physical Influence of Elements on Iron. Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 124; Stahl u. Eisen 14, S. 523 (Ledebur).
— The Micro-Chemistry of Cementation. Journ. Iron Steel Inst. 1898, II; The Metallographist II, p. 56.
— (Härtung kohlenstoffarmen Eisens.) Eng. Ming. Journ. 62, p. 557; 63, p. 111.
— und Read, A. A. „The chemical Relations of Carbon and Iron." Journ. chem. Soc. 65, p. 788.
— und Read (Eisencarbid). Proc. Chem. Soc. 3. Mai 1894.
Bäckström und Paijkul (Gase aus Eisen beim Lösen entwickelt). Fresenius' Zeitschr. 1887, S. 683.
Baedeker (Wasserstoff). Zeitschr. d. Vereins d. Ing. 1888, S. 186.
Ball, E. J. On the changes in iron produced by thermal treatment. Journ. Iron Steel Inst. 1890, I, p. 85; 1891 I, p. 103.
Behrens, H. und van Linge (Carbide). Fresenius' Zeitschr. 33, S. 513.
Beneville, J. J. Ternary Alloys. Journ. Iron Steel Inst. 1896, I, p. 222.
Blair, A. A. (Kohliger Rückstand beim Lösen von Eisen in Kupfer-Ammon-Chlorid.) Am. Chem. Journ.
Brinell, J. A. Über Texturveränderungen des Stahles bei Erhitzung und bei Abkühlung. Stahl u. Eisen 1885, p. 611.
Brugman, F. (Schwefel). Chem. News 54, p. 290.
Cailletet, L. Recherches sur les gaz contenus dans la fonte et l'acier à l'état de fusion. Compt. Rend. 61, p. 850; Dingl. polyt. Journ. 179, p. 208.
— Sur le fer hydrogéné. Compt. Rend. 80, p. 319.
Campbell, E. D. The Constitution of Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1899, II; The Metallographist III, p. 13.
— (Polymere Eisencarbide.) Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 27, Febr. 1897.
— und Babcock, S. C. (Phosphor.) Journ. Am. chem. So. 19, p. 786.
Carnot, A. und Goutal (Silicium). Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1898, S. 592.

Carnot, A. und Goutal. (Schwefel.) Compt. Rend. **125**, p. 221.
— — (Chrom.) Compt. Rend. **126**, p. 1240.
— — (Wolfram.) Compt. Rend. **126**, p. 1240.
— — (Molybdän.) Compt. Rend. **125**, p. 221.
— — (Nickel.) Compt. Rend. **125**, p. 221.
— — (Kupfer.) Compt. Rend. **125**, p. 221.
— — (Titan.) Compt. Rend. **125**, p. 221.
— — (Schwefel, Phosphor.) Compt. Rend. 9. Juli 1900.
Chalmont, G. de. (Eisensilicid.) Journ. Am. Chem. Soc. **17**, p. 923.
Cheever, B. W. (Phosphor.) Trans. Am. Inst. Ming. Eng. Oct. 1886.
Cheever, W. Two conditions of phosphorus in Iron. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. **15**, p. 448; **16**, p. 269.
Cloëtz (Gase aus Eisen beim Lösen entwickelt). Compt. Rend. **85**, **10**, p. 3.
Colson (Eisensilicocarbid). Compt. Rend. **94**, p. 1316.
De Koninck, L. L. (Kohlenstoff im Eisen). Rev. univ. Sept. 1890, p. 308; Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1891, Nr. 5, S. 44.
Derby (Cohenit von Cañon Diablo). Am. Journ. of Science **49**, p. 101.
Donath, E. (Kohlenstoff im Eisen.) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1895, S. 149.
Eggertz (Kohliger Rückstand beim Lösen von Eisen in Eisenjodid). Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1863, S. 373; 1875, S. 440; 1881, S. 264.
Forquignon (Kohlenstoff im Eisen). Ann. de chim. et de phys. 1886, S. 383.
Frank, Leon. Chem. u. mikroskop. Untersuchung eines interessanten Hochofenproduktes. Stahl u. Eisen **17**, S. 449.
— Die Diamanten in Stahl. Stahl u. Eisen **16**, S. 585.
Freese, C. Über die Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor. Pogg. Ann. **132**, p. 225.
Graham. Collected Works, p. 279 (Wasserstoff).
Hadfield, R. A. On alloys of Iron and Silicium. Journ. Iron Steel Inst. 1889, II, p. 222.
— On Manganese Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1888, II, p. 41.
Hahn (Gase beim Lösen von Eisen). Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, S. 57.
Hardy, H. J. (Schwefel.) Chem. News **58**, p. 41.
Hattensauer, G. (Schwefel.) Chem. Zeitg. **15**, S. 521.
Heycock und Neville. Anwendung der Lösungstheorien auf Legirungen. Journ. Chem. Soc. **57**, p. 376; 1892, p. 888.
Hogg, T. W. (Missing Carbon.) Journ. Iron Steel Inst. 1896, II, p. 179.
Howe, A. M. (Missing Carbon.) Journ. Iron Steel Inst. 1896, I, p. 170.
— „Hardening of Steel." Journ. Iron Steel Inst. 1895, II, p. 258.
— (Härtung kohlenstoffarmen Eisens.) Eng. 9. Juli 1897; Journ. Iron Steel Inst. 1895, II, p. 258.
Hughes (Wasserstoff). Journ. Soc. Telegraph. Eng. 1880, p. 163.
Johnson (Wasserstoff). Proc. Royal Soc. **23**, p. 168.
Jordan und Turner (Silicium). Journ. Chem. Soc. Trans. **49**, p. 215.
Jüptner, H. v. (Bestimmung von Härtungs- und Carbid-Kohle.) Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, Stahl u. Eisen 1897, Nr. 14.

Jüptner, H. v. Present Position of the Solution Theory of Iron and Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1899, II.
— Anwendung der Lösungstheorie auf Eisen und Stahl. Journ. Iron Steel Inst. 1898, II; 1899, I, II; Stahl u. Eisen 1898, Nr. 11, 12, 13.
— On the Determination of Hardening Carbon and Carbide Carbon. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, p. 248.
— Die Bestimmung von Härtungs- und Carbid-Kohle. Stahl u. Eisen. 1897 Nr. 14.
— (Einfluss des Phosphors auf Kaltbruch.) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, S. 209; Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, p. 224; Stahl u. Eisen 1897, Nr. 13.

Le Chatelier, H. (Allotrope Formen des Eisens.) Rev. gén. d. Sc. 15. Jänner 1897; The Metallographist I, p. 52.

Ledebur, A. (Wasserstoff.) Stahl u. Eisen 1887, S. 681; 1889, S. 745.
— Über die Beizbrüchigkeit des Eisens. Stahl u. Eisen 1887, S. 681; 1889, S. 745.
— Zur Theorie der Gasentwicklung im Flusseisen. Stahl u. Eisen 1883, S. 599.
— Härtungstheorien. Stahl u. Eisen 17, S. 436.
— Einige neuere Untersuchungen und Theorien über die Formen des Kohlenstoffes in Stahl und Eisen. Stahl u. Eisen 1886, S 393.
— Über das Verhalten des Roheisens beim Glühen in Holzkohle. Stahl u Eisen 1886, S. 719.
— Über ein beachtenswertes Verhalten des Eisens und Stahles. Stahl u. Eisen 1887, S. 447.
— Über die Benennung der verschiedenen Kohlenstoffformen im Eisen. Stahl u. Eisen 1888, S. 742.
— Neuere Untersuchungen über den Kohlenstoffgehalt des Eisens. Stahl u. Eisen 1888, S. 294.

Meinecke, C. (Schwefel.) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 376.

Moissan, H. (Mangancarbid.) Compt. Rend. 122, S. 421.

Morton (Silicium). Journ. Iron Steel Inst. 1874, I, p. 102.

Mrázek, W. Experimentelle Untersuchungen über Silicium und Mangan im Stahl. Jahrb. d. k. k. Bergakad. in Leoben 20, S. 406.

Müller, F. C. G. Über die Ausscheidungen in Bessemergüssen. Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1879, S. 494.
— Über den Wasserstoff- und Stickstoffgehalt im Eisen und Stahl. Ber. d. chem. Ges. 1881, S. 6.
— Über die Gasausscheidungen in Stahlgüssen. Stahl u. Eisen 1882, S. 531.
— Neue Experimentaluntersuchungen über den Gasgehalt von Eisen und Stahl. Stahl u. Eisen 1882, S. 443.
— Grundzüge einer Theorie des Stahles. Stahl u. Eisen 1888, S. 291.
— Die kritischen Punkte der Eisenlegirungen nach den Untersuchungen Osmond's. Stahl u. Eisen 1891, S. 634.

Mukai Teskichi. Studien über die analytische, chemische und mikroskopische Untersuchung von Manganstahl. Tokio 1892.

Mylius, Förster und Schöne (Eisencarbid). Zeitschr. f. anorgan. Chemie 13, 1896, S. 38.

Osmond, F. Hardening Theory. Journ. Inst. Am. Ming. Eng. 1897.
— Einfluss des Kohlenstoffs auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 243.
— Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 142.
— Transformation du fer et du carbone dans les férs, les aciers et les fontes blanches. Paris 1888; Stahl u. Eisen 1888, S. 364.
— und Werth. Théorie cellulaire. Mem. d'Artill. de la Marine 1887, II; Ann. des Mines. **8**, T. 8, p. 5.

Parry, J. Gases occluded in pig iron, steel and wrought iron. Journ. Iron Steel Inst. 1873, p. 429.
— The absorption of hydrogen by pig iron. Journ. Iron Steel Inst. 1874, I, p. 92.

Prost, Eug. (Kohlenstoff im Eisen.) Rev. univ. Sept. 1890, p. 308; Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1891, Nr. 5, S. 44.

Ripper, W. Einfluss des Kohlenstoffs auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 246.

Roberts-Austen, W. C. Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 192.
— Fifth Report to the Alloys Research Committee. Inst. Mech. Eng. 1899.
— (Presidents Adress.) Journ. Iron Steel Inst. 1899, I.

Rocholl, H. (Schwefel.) Chem. News. **46**, p. 236.

Romanoff, L. Sauerstoff im Stahl. Stahl u. Eisen 1899, 15. März.

Roozeboom, H. W., Backhuis (Erstarrungs- und Umwandlungsproducte bei Mischkrystallen). Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, S. 385, 413.

Rossel und Frank (Diamanten). Schweizer Bauzeitung 1896, S. 151; Stahl u. Eisen 1896, II, S. 585; 1897, S. 485.

Rothmund, V. (Feste Lösungen.) Zeitschr. f. phys. Chemie 1897.

Saniter, E. H. Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 115.

Sauveur, Alb. (Moderne Härtungstheorien). 1898.
— (Härtung kohlenstoffarmen Eisens.) Eng. Ming. Journ. **64**, p. 489.
— The Microstructure of Steel and the Current Hardening Theories. Journ. Inst. Am. Ming. Eng. 1897.
— Einfluss des Kohlenstoffes auf Eisen. Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 250.
— Missing Carbon. Journ. Iron Steel Inst. 1896, II, p. 191.
— Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 145.

Schneider, L. (Phosphor.) Österr. Zeitg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1887, p. 361; 1886, p. 736.
— (Schwefel.) Österr. Zeitg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1898, Nr. 29.

Schützenberger und Bourgeois (Über Kohlenstoff im Eisen). Compt. Rend. **80**, p. 911; Chem. Centralbl. 1885, S. 387.

Scott, R. G. Kohlenstoff und Eisen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 150.
— Kohlenstoff und Eisen. Proc. Civil Eng. **123**, p. 253.

Scott, R. G. Härtungstheorien. Trans. Am. Inst. Civ. Eng. **27**, Febr. 1897.

Stahlschmidt, C. Beiträge zur Kenntniss des Stickstoffeisens. Pogg. Ann. **125**, p. 37.

Stansfield. The present Position of the Solution Theory of carburized Iron. Journ. Iron Steel Inst. 1899, II; The Metallographist, III, p. 24.
— Present Position of the Solution Theory of Iron and Steel. Journ. Iron Steel Inst. 1900, II.
Stead, J. E. (Kohlenstoff und Eisen.) Proc. Inst. Civ. Eng. **123**, p. 185.
— Microchemical Examination of Old Steel Rails and Tires. Iron Steel Trades Journ. 19. Dez. 1896.
— Microchemical Examination of Rails. Journ. West of Scotland Iron Steel Inst. **4**, p. 25.
Stein, Siegfried. Über die Microstructur des Eisens und die Formen des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl. Stahl u. Eisen **8**, S. 295.
Tholander, H. Über den Stickstoffgehalt im Flusseisen. Stahl u. Eisen 1889, S. 115.
Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer. Compt. Rend. **76**, p. 482, 565; Polyt. Centralbl. 1873, S. 439; Dingl. polyt. Journ. **208**, S. 331.
— — Sur le dissolution de l'hydrogène dans les métaux. Compt. Rend. 130, p. 788.
— — Sur les fontes manganésifères. Compt. Rend. **130**, p. 909.
— — (Mangancarbid.) Compt. Rend. 12. April 1875.
Tunner, P. v. (Einfluss des Phosphors.) Österr. Zeitg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1887, S. 227.
Turner (Schwefel). Journ. Iron Steel Inst. 1888, I.
— (Silicium.) Journ. Iron Steel Inst. 1888, I, p. 28.
Vogel, O. (Über Meteoreisen.) Stahl u. Eisen 1896, Nr. 12, 13, 14.
Weinschenk. „Über einige Bestandtheile des Meteoreisens von Mayura." Ann. d. naturh. Hof-Mus. Wien 1889, **4**, S. 101.
Zabudsky (Kohlehydrat aus Eisen). Prot. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, III; Ber. d. chem. Ges. **15**, p. 946.

IV. Konstitution der Schlacken
(einschliesslich Mikrographie).

a) Grössere Werke.

Bourgeois, L. Reproduction artificielle des mineraux. Paris 1884.
Fouqué, F. et Michel Levy. Synthése des minéraux et des roches. Paris 1882.
Fuchs, C. W. C. Die künstlich dargestellten Mineralien. Haarlem 1872.
Gurlt, A. Übersicht der pyroxenen künstlichen Mineralien. Freiberg 1857.
Jüptner, H. v. Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium. Leipzig 1896.
— Compendium der Eisenhüttenkunde. Wien 1896.
Ledebur, A. Handbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1899.
Leonhard, K. C. v. Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien. Stuttgart 1858.

Percy-Knapp. Metallurgie.
Rosenbusch, H. Mikroskopische Physiographie der Mineralien. Stuttgart 1885 und 1887.
Vogt, J. H. Beiträge zur Kenntniss der Mineralbildung in Schmelzmassen. Kristiania 1892.

b) Abhandlungen.

Åkerman, R. Bildungs-Schmelzpunkte von Schlacken. Jernkont. Ann. 1889, Nr. 5 u. 6, Stahl u. Eisen 1890, S. 424.
— Die zum Schmelzen von Schlacken erforderlichen Wärmemengen. Jernkont. Ann. 1886, S. 1; Stahl u. Eisen 1886, S. 281. 327.
Bauermann, H. Note on a rare blast furnace slag of the composition of Gehlenite. Journ. Iron Steel Inst. 1886.
Berthier, P. Über das Verhalten einiger Mischungen von Erden und anderen Basen in Feuer. Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie **4**, S. 457; **5**, S. 273.
Bischof, C. Relative Schmelzbarkeit der Silicate des Eisens, des Kalkes, der Magnesia und der Thonerde. Dingl. polyt. Journ. **165**, S. 378.
Bothe, F. Beiträge zur Kenntniss krystallisierter Schlacken. Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie **78**, 1859.
Bourgeois, L. Reproduction par voie ignée, d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates. Thèses etc. Paris 1883.
Bücking und Linck. Thomasphosphat. Stahl u. Eisen 1887, S. 245.
Carnot, A. und Richard, A. Compt. Rend. **98**, p. 320; Bull. Soc. Mines de la France 1883.
Daubrée. Ann. d. Mines 1857. 5. Serie, **12**, p. 289.
— Compt. Rend. **62**, p. 200, 369.
Doelter, C. Über das künstliche Kalksilikat $CaSiO_3$. Neues Jahrb. f. Min., Geol., Pal. 1886, **1**.
— Verschiedene Abhandlg. in Tschermak's Min. u. petr. Mitthlg. 1879—1882.
Ebelmen. Ann. phys. chim. **33**, p. 58.
Erhard, Th. und Schertet, A. Die Schmelzpunkte der Princep'schen Legirungen und deren pyrometrische Verwendung. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen 1879, S. 154.
Flink, G. Om Schefferit fran Långban och Pajsberg. Ofversigt af kgl. Vet. Ak. Förh. Stockholm 1885.
Förster, O. Zurückgehen der Phosphorsäure. Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 13.
Forbes, David. Chemisk ondersøgelse af nogle ved jernfabrikationen frembragte krystallinske slagger. Nyt Mag f. naturw. Kristiania **5**, 1898.
Fouqué, F. Sur un minéral artificiel provenant d'une scorie de forge. Bull. Soc. Min. 1886.
Fouqué et Michel Lévy. Synthèse des mineraux et des roches. 1882.
Fournet, M. J. Sur la cristallisation des silicates vitreux et sur la couleur bleu des laitiers. Ann. chim. phys. 3. Serie, **4**, p. 370.
Gorgen. Sur la production artificielle de la wollastonit. Compt. Rend. IC, p. 258.

Gredt, Paul. Bildungs-Schmelzpunkte von Schlacken. Stahl u. Eisen 1889, S. 756.

Groddeck, A. v. und Brookmann. Stahl u. Eisen 1884, Nr. 3.

Hausmann, J. Fr. L. Beiträge zur Kenntniss der Eisenhochofenschlacken. Studien d. Götting. Vereins bergm. Freunde **6**, Nr. 3, 1854.

Hautefeuille. Ann. phys. chim. 4. Serie, **4**, 174.

— Compt. Rend. **59**, p. 734.

— Ann. chim. pharm. **134**, p. 168.

Hilgenstock, G. Thomasschlacken. Stahl u. Eisen 1886, II.

— Thomasschlacken. Stahl u. Eisen 1887, S. 557.

Hofman, H. O. The Temperatures at which certain ferrous and calcic silicates are formed in fusion. Trans. Am. Inst. Ming. Eng, Sept. 1899.

Hussak, E. Über die künstliche Darstellung des Wollastonites. Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. Bonn 1887.

Jereméjew, P. W. v. Künstlicher Olivin. Verh. d. k. russ. min. Ges. zu St. Petersburg **15**, 1879; Zeitschr. f. Kryst. u. Min. **4**, 1880.

Jüptner, H. v. The structure of slaggs. Journ. Iron Steel Inst. 1900, II.

Kerpely, A. Molecularformeln der Schlacken. Berg- u. hüttenmännische Zeitg. 1872, S. 201.

Koch. Beiträge zur Kenntniss krystallisirter Hüttenprodukte Göttingen 1822.

Kosmann. Über die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken. Stahl u. Eisen 1892, S. 270.

— Über die Form und Constitution der Puddelschlackenkrystalle. Pogg. Ann. **137**, 1869, S. 136.

Laspeyres, H. Künstliche Krystalle von Mangan-Eisen-Olivin. Zeitschr. f. Kryst. Min. **7**, 1883.

Lechartiér. Compt. Rend. **67**, p. 41.

Le Chatelier, H. Recherches experimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise. Compt. Rend. 1882, **94**, p. 867.

Ledebur, A. Über Schlacken und die Bedingungen ihrer chemischen Zusammensetzung. Stahl u. Eisen 1884, S. 249.

Méne, E. Über die blaue Färbung der Eisenhochofenschlacken. Dingl. polyt. Journ. **182**, S. 469; Compt. Rend. **63**, p. 608.

Merbach: Über die Bestimmung der Schmelzpunkte mehrerer Hüttenprodukte. Beilage zu dessen Werk: Die Anwendung der erwärmten Luft im Gebiete der Metallurgie Leipzig 1840.

Merian, A. Studien an gesteinsbildenden Pyroxenen. Neues Jahrb. f. Min., Geol., Pal., Beilage **3**.

Meunier, S. Compt. Rend. **90**, p. 349.

Muirhead, W. Formation of aluminates in the blast furnace slags. Iron **16**, p. 292.

Oebecke, K. Beiträge zur Kenntniss des Paläopikrits und seiner Umwandlungsprodukte. Würzburg 1877.

Percy, John. Report on the crystalline slags. Brit. Ann. 16, Meeting 1847.

Rammelsberg, C. Beiträge zur Kenntniss der Hochofenschlacken. Pogg. Ann. **124**, p. 95; Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1848, S. 477.

Rammelsberg, C. Über die Zusammensetzung krystallisirter Schlacken· Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1886, **34**.

Rath, G. v. Schlackenkrystalle von der Form des Babingtonites. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. 1887, Nr. 44, S. 285.

Schnabel, Dr. C. Untersuchung einer krystallisirten Schlacke von der Sayner Hütte. Pogg. Ann. **84**, 1851, S. 158.

Sefström. Versuche über die Bildung und Eigenschaften der in den Eisenhochofenschlacken vorkommenden Verbindungen. Jernkont. Ann. **12**; Erdmann's Journ. f. techn. u. ökon. Chemie **10**, S. 145.

Stead und Ridsdale. Thomasschlacken. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I Stahl u. Eisen 1887, S. 557.

Stelzner, A. Zinkspinellhaltige Fayalitschlacken der Freiberger Hüttenwerke. Neues Jahrb. f. Min., Geol., Pal. 1882, **1**.

Vogelsang, H. Über die mikroskopische Structur der Schlacken. Pogg. Ann. **121**, S. 101; Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1864, S. 236.

Vogt, J. H. L. Om kunstig dannelse of glimmer. Kristiania Videnskabsselskabs Forhandlingar 1887.

— Einige Bemerkungen über die Zusammensetzung krystallisirter Schlacken. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1888, April und Mai.

— Studier over Slagger. Bihang till k. svenska Vet. Akad. Handlingar, **9**, Nr. 1.

— Om Slaggers of Sammansättningen beroende kristallisations förhållanden. Jernkont. Ann. 1885.

Vélain, Ch. Production artificielle de la tridymite, de l'anorthite, de la wollastonite et de l'augit. Bull. Soc. Min. **1**, 1878, p. 113.

Autoren-Register.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

Sach-Register.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

R.

S.

T.

